

Title	エタノール固体系での 線照射による捕捉水素分子の生成機構と捕捉サイトの研究(Dissertation_全文)
Author(s)	石岡, 邦江
Citation	Kyoto University (京都大学)
Issue Date	1994-03-23
URL	http://dx.doi.org/10.11501/3075793
Right	
Type	Thesis or Dissertation
Textversion	author

エタノール固体系での γ 線照射による
捕捉水素分子の生成機構と捕捉サイトの研究

石岡 邦江

要旨

有機溶媒への放射線照射効果の初期過程を調べるために、低温ラマン分光法を新たに適用した。この方法によって特に固相エタノール、エタノール / 水の混合固体、LiCl / エタノール固体溶液への γ 線照射効果を研究するとともに、LiCl / エタノール固体溶液の構造を調べた。 γ 線照射された固相エタノールでは、固体中に捕捉された状態の水素分子のラマンバンドが観測された。この捕捉水素分子がおもにアルキル基から解離した水素ラジカルがアルキル基の水素原子を引き抜いて生成すること、液体窒素温度のような低温で起こるこれらの引き抜き反応はトンネル過程によるものであることを、部分的に重水素置換されたエタノールを用いた実験から明らかにした。また、捕捉水素分子のラマンバンドの波数や形には、ガラス相と結晶相のエタノールで違いが見られ、この差を水素分子のトラップの平均的な大きさの違いに起因するものと解釈した。 γ 線照射されたエタノール / 水混合固体でも、捕捉水素分子が観測された。この水素分子はエタノールの放射線分解によってのみ生成し、水分子からの寄与は無視できることが判明した。ただしエタノールと水がクラスターを形成する特定のモル分率では、水素分子はクラスターの近傍に捕捉され、その振動状態にもクラスターからの擾乱の影響がみられる。

照射していない LiCl / エタノール固体溶液では、溶媒と溶質のモル比 [EtOH] / [LiCl] が 8 あたりまでは、LiCl 濃度の増大にともなってますます多くのイオンの周囲に溶媒和殻や solvent-shared ion pair が固体溶液内に形成されるが、8 以下になると溶媒分子が電解質イオンを介して規則的に配列し、「結晶的な」長距離秩序が形成されることが分かった。 γ 線照射された LiCl のエタノール固体溶液中では、水素ラジカルによる水素原子引き抜き反応の効率が LiCl 濃度によって大きく変化すると考えられる一方で、水素分子の多くが捕捉電子の可視光によるブリーチによって生成する可能性も示唆した。

目次

1 序	1
2 低温ラマン分光実験	4
2.1 低温ラマン分光用クライオスタットの作製	4
2.2 ラマン分光の測定	5
3 電解質のエタノール固体溶液の構造	7
3.1 振動分光法による固体溶液の構造の研究	7
3.2 試料の作製	8
3.3 実験結果	9
3.3.1 OH 伸縮バンド	9
3.3.2 分子間振動バンド	12
3.3.3 その他の分子内振動バンド	14
3.4 ガラス相エタノールおよび LiCl / エタノール固体溶液の構造	14
3.4.1 OH伸縮バンド	14
3.4.2 水素結合伸縮バンド	20
3.4.3 その他の分子内振動バンド	21
4 固相エタノールへのガンマ線照射効果	22
4.1 照射効果の研究への低温ラマン分光法の適用	22
4.2 試料	24
4.3 実験結果	24
4.3.1 エタノールの分子内および分子間振動の変化	24
4.3.2 エタノール固体中に捕捉された水素分子	26

4.4	照射によるエタノール分子内、分子間振動の変化	28
4.4.1	CCl ₄ を含むガラス相エタノール	28
4.4.2	結晶相エタノール	30
4.5	照射された固相エタノール中の捕捉水素分子	32
4.5.1	水素分子の生成機構	32
4.5.2	水素分子のトラップ	36
4.5.3	水素分子のオルト / パラ比	37
5	エタノール固体溶液への γ 線照射効果	38
5.1	エタノール固体溶液中での放射線生成種	38
5.2	試料	39
5.3	実験結果	40
5.3.1	エタノール / 水混合固体溶液	40
5.3.2	LiCl / エタノール固体溶液	41
5.4	エタノール / 水混合系における捕捉水素分子	42
5.5	LiCl / エタノール固体溶液中の捕捉水素分子	45
6	結論	48
	謝辞	50
	参考文献	50
	表	
	図	

1 序

水溶液やアルコールなどの有機溶媒への放射線照射効果は、これまで吸収・発光など分光学的手法や ESR などの磁気的手法を用いて精力的に研究されてきた^{1,2)}。放射線化学反応の初期過程を調べるためには、パルスラジオリシスなど実時間で速い変化を測定する手段のほかに、系を低温で照射して、室温では短い時間スケールで崩壊してしまう不安定な中間生成物を安定な状態で観測することも有用な手法である。エタノールやメタノールといったよく用いられる有機溶媒の放射線化学反応は、液相のみならず気相・固相でも調べ尽くされているように思われがちであるが、なお解明されていない問題も多い。そのような問題が生じる背景のひとつには、低温で試料を照射した後に放射線生成種を分析する場合でも、分光学的・磁气的測定にかからない分子種の収量などは、試料を融解して質量分析などを行わねばならないという事情があった。そのような分子種のうち有機溶媒からの放射線生成種としてもっとも重要なのが水素分子 H_2 である。

水素分子をはじめとして、分光学的・磁气的測定にかからない多くの放射線生成分子種はラマン活性な振動モードを持っている。このため低温で試料を放射線照射した後、温度を上げることなくこれらの生成種を観測することができる。しかも低温ラマン分光法を適用することによって、アルコールなど親分子の分子内および分子間振動の放射線照射による変化を、ラマンバンドの変化を通じて観測できることが期待される。特に液体ヘリウム温度でラマン分光測定を行った場合には、 300cm^{-1} 以下の低い波数領域に現れる格子振動のモードを明瞭に観測することができるため、放射線照射による有機溶媒の結晶の規則性の乱れなどが容易に検出できる。

固相エタノールを γ 線照射し、その後に融解した場合には、気体水素分子が得られる。種々の捕捉剤を用いたラジオリシス実験の結果によれば、電子(e^-)と水素ラジカル($H\cdot$)がこの気体水素分子の前駆体である。照射されたエタノール固体を融解する前に可視光でブリーチすると、気体水素分子の G 値が増加することが報告されている³⁾。この増加は、溶媒和電子(e^-_{sol})

がブリーチされて中性エタノール分子と反応し、その結果さらに水素ラジカルが生成したためとされている。ESR 測定によれば、照射された固相エタノール中では、4K という低温にいたるまで、水素ラジカルは安定に捕捉されない⁴⁾。このため低温の固相中では水素ラジカルは非常に効率的に水素分子を生成し、この水素分子が固相中に安定に捕捉されると考えられてきた。この反応は4 K という低温でも起こることから、熱的な拡散よりもむしろトンネル過程によるものと推測される。低温でのラマン分光法は、この捕捉水素分子の生成を直接的に検証するのにうってつけの測定手段である。

エタノールに水や電解質を加えた場合には、エタノールの固体構造がニートなエタノールとは異なってくることから、捕捉水素分子やその前駆体である溶媒和電子、水素ラジカルの収量が変化することが期待される。実際に、アルコールと水の混合固体を照射して得られる水素ラジカルの収量は、その混合比に大きく依存する⁵⁾。このため、固体溶液のラジオリシスを行うとともに、その固体構造を明らかにすることも必要となってくる。

低温でラマン分光法や赤外分光法などの振動分光法を用いた電解質のアルコール溶液の研究はすでにいくつか行われている⁶⁻⁹⁾。それらはいずれもエタノールの OH 伸縮振動バンドの電解質濃度や測定温度による変化に着目している。電解質濃度の変化にともなう固体構造の変化によって、放射線照射による生成種が捕捉されるサイトもまた変わってくることが期待される。固体溶液中に捕捉されている溶媒和電子や水素ラジカル、水素分子の収量もまた LiCl 濃度とともに変化することが期待される。

以上の歴史的経緯を踏まえて、有機溶媒のラマンスペクトルを液体窒素温度および液体ヘリウム温度で測定できるクライオスタットおよび試料の作製法を開発した。この実験装置を用い、固相エタノール系の 77 K での γ 線照射効果を解明することを目的として、種々の実験を行った。

ガラス相および結晶相エタノールを 77 K で γ 線照射して、エタノールの分子内および分子

間振動のラマンバンドの照射による変化を観測し、低温でのラマン分光法は有機固体への照射効果の研究に非常に有用な手段であることを示した。 γ 線照射された固相エタノール中に捕捉された水素分子の伸縮・回転振動のラマンバンドを観測して、固相の状態ですでに水素分子が生成していることを明らかにした。さらに部分的に重水素置換したエタノールを用いた実験を行って固体中に捕捉された水素分子の生成機構を、またラマンバンドのピーク波数や半値幅といったパラメーターから水素分子の捕捉されているサイトを調べた。また捕捉水素分子のオルト/パラ比を様々な温度で測定し、この値が γ 線照射による水素分子生成の初期条件をどのように反映しているかを考察した。さまざまなモル分率のエタノール/水混合固体についても 77 K で γ 線照射を行って、固体中に捕捉された水素分子の収量をラマン分光法を用いて評価した。この結果を既知の水素ラジカルの収量のモル分率にともなう変化と比較して、この混合系での水素分子の生成機構およびトラップの構造を論じた。

固相エタノールおよびLiClのエタノール固体溶液への γ 線照射効果を調べるに先立って、これらの固体のOH伸縮振動および水素結合伸縮振動に着目してラマンスペクトルを測定し、その固体構造がLiCl濃度にとまって急激に変化することを明らかにした。固体構造のこの急激な濃度変化の機構を探るために、他の電解質と溶媒の組み合わせについても固体溶液のラマンバンドを測定して、LiCl/エタノール固体溶液と比較した。こうして得られた固体構造についての結果をうけて、さまざまな濃度のLiCl/エタノール固体溶液を77 Kで γ 線照射し、固体中に捕捉された水素分子の収量をラマン分光法を用いて測定した。これをESRを用いて測定した溶媒和電子、水素ラジカルの収量の濃度変化と比較し、この固体溶液中での水素分子の生成機構、水素分子および前駆体が捕捉されているサイトについて考察した。

2 低温ラマン分光実験

2.1 低温ラマン分光用クライオスタットの作製^{a)}

ラマン散乱は有機溶媒の分子内および分子間振動を探る有効な手段である。測定を低温で行うことによって、熱的な振動によるラマンバンドの幅の広がりを抑えて各ピークを明確に分離することが可能となる。また放射線照射の初期過程を明らかにする観点からも、照射した試料を昇温せずにラマン散乱測定することが要求される。このために必要な分光用のクライオスタットならびに実験装置を設計・作製した。レーザー光にさらされた場合の温度上昇を避けるため、また装着の際に温度の上昇を避けるために、冷たいヘリウムガスを試料表面に直接吹きつけるガスフロー型のものでなく、試料全体を液体窒素中に浸す「ジャボ漬け」型を採用した。

クライオスタットは内側の石英容器と、それを囲む円筒状のステンレス製真空チェンバーから成る。その詳細を図 1 に示す。石英容器 (D) の壁には、入射光用の底窓と散乱光用の側窓がついている。容器の外側は放射による熱損失を抑えるためにアルミ鍍金してある。容器は円筒状のステンレススチールの薄い壁から成る液体窒素溜め (C) に囲まれている。窒素溜めの底は銅の熱放射シールド (G) に熱を伝えるよう接触していて、これには光学用窓に対応して穴がけられている。容器 D および窒素溜め C にはそれぞれ 1.8 l の液体ヘリウム (または液体窒素) および 1.5 l の液体窒素が入る。これによって、典型的な出力 1.5 W のアルゴンイオンレーザーを底の光学窓から照射した場合でも、2.5 時間の液体ヘリウム温度での連続測定が可能になる。1.5 W のレーザーを照射中の有機固体試料の温度を、Au + 0.07% Fe vs. Cr 熱電対で測定したところ、レーザー照射点における試料の温度は 5 K を超えなかった。

有機液体試料を液体窒素温度に冷やした真鍮の皿上に滴下して、厚さ 4 mm、直径 20 mm

^{a)} H. Hase and K. Ishioka, APPARATUS FOR MEASURING RAMAN SPECTRA OF ORGANIC SOLIDS AT LIQUID HELIUM TEMPERATURE, *Ann. Rep. Res. Reactor Inst. Kyoto Univ.* (1990) **23**, 183.

の円盤状の有機固体試料を作製した。試料皿の断面図は図1の挿入図に示されている。試料は磁石とネジとによってグラスファイバー製のホルダーの先に固定される。ホルダーの長さで試料面の水平方向の角度はナット A を回すことによって微調整できる。

このクライオスタットを液体窒素用として用いたときには、周囲の溜めにも液体窒素があるので、内側容器の中の液体窒素にはほとんど泡が発生しない。これによって液体窒素温度では非常にノイズの少ないラマンスペクトルを測定することが可能となった。

2.2 ラマン分光の測定

ラマン分光測定ならびに ESR 測定は、試料を液体窒素 (77 K) または液体ヘリウム (~5 K) の中にジャボ漬けにして行った。それ以外の温度での、LiCl/ エタノール固体溶液の OH 伸縮振動ラマンバンドの温度変化を観測する実験、および照射されたエタノール結晶中の捕捉水素分子のオルト / パラ比の温度変化を測定する実験では、試料を冷たいヘリウムガスの雰囲気の中において、温度がゆっくりと上昇するにまかせた。

ラマン分光測定においては、NEC のアルゴンイオンレーザーの 514.5 nm 線を約 1 W の出力でラマン測定の励起光として用いた。散乱光は Hamamatsu R-649 光電子増倍管によって検出され、ラマンスペクトルは JASCO NR-1100 分光器によって測定されると同時に、分光器のデータステーションから RS232C インターフェイスボードを通じてパソコンに送られ、フロッピーディスク上にセーブされた。ラマンスペクトル解析用ソフトを作成し、これを用いてパソコン上でラマンスペクトルを解析した。スリット条件に起因する波数分解能は 5 cm^{-1} 程度であった。散乱の空間的な配置については、水平方向に偏光した入射光に対して 90° の方向で散乱光が集められた。偏光ラマン測定では、散乱光の水平成分 I_{\parallel} および鉛直成分 I_{\perp} が別々に測定された。

観測されたラマンスペクトルの強度 $I(\text{meas})$ は下式のように補正される。

$$I(\text{corr}) = I(\text{meas}) [1 - \exp(-h\nu/kT)] \nu/(\nu_0 - \nu)^4 \quad (1)$$

ここで ν は当該バンドのラマンシフト (cm^{-1})、 ν_0 は励起光の波数 (cm^{-1}) である。偏光ラマン測定における isotropic, anisotropic 成分の強度 ($I_{\text{iso}}, I_{\text{aniso}}$) および偏光解消度 ρ はそれぞれ次式によって求められる。

$$I_{\text{iso}} = I_{\parallel} - (4/3) I_{\perp} \quad (2)$$

$$I_{\text{aniso}} = I_{\perp} \quad (3)$$

$$\rho = I_{\perp} / I_{\parallel} \quad (4)$$

$I_{\text{aniso}} = 0$ すなわち $\rho = 0$ のラマンバンドは polarized と呼ばれ、全対称な振動に対応する。 $I_{\text{iso}} = 0$ すなわち $\rho = 3/4$ の場合には depolarized と呼ばれ、非全対称振動に対応する。

エタノールを試料に含むすべてのラマン分光測定実験を通じて、エタノールの CCO 対称伸縮振動バンド ($\sim 888 \text{ cm}^{-1}$) を、その他のラマンバンドの強度を評価する内部標準として用いた。すなわち、電解質を加えたりガンマ線を照射することによってエタノールの CCO 対称振動バンドの強度は変わらないものと仮定した¹⁰⁾。照射された固体中に捕捉された H_2 およびその同位体の収量は、その Q_1 バンドの、エタノールの CCO 対称伸縮振動に対する相対強度 Y_{rel} によって評価した。

$$Y_{\text{rel}} = \left(\frac{I(Q_1)}{I(\text{CCO})} \right) / \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{Q_1} \quad (5)$$

ここで $I(Q_1)$ と $I(\text{CCO})$ はそれぞれ H_2 またはその同位体の Q_1 バンドと CCO 対称伸縮振動バンドの強度であり、 $(d\sigma/d\Omega)_{Q_1}$ は H_2 またはその同位体の Q_1 遷移のラマン散乱の断面積である。

3 電解質のエタノール固体溶液の構造^{b,c)}

3.1 振動分光法による固体溶液の構造の研究

Strauss and Symons^{6,7)} は 123 K 以上の温度での、さまざまな電解質のメタノール溶液の赤外スペクトルを報告している。モル濃度が 7.4 mol kg^{-1} の比較的濃厚な LiCl / メタノール溶液を例にとると、かれらはその OH 伸縮振動を次の三つに分類している; カチオンバンド ($\sim 3250 \text{ cm}^{-1}$)、アニオンバンド ($\sim 3350 \text{ cm}^{-1}$) および solvent-shared ion pair バンド ($\sim 3365 \text{ cm}^{-1}$)。ここでカチオンおよびアニオンバンドはそれぞれ、バルクな溶媒の OH 伸縮バンドが Li^+ および Cl^- イオンによってシフトしたものであり、solvent-shared ion pair バンドとはその O 原子が Li^+ と、H 原子が Cl^- と各々弱く水素結合しているような OH 基によるバンドである。他方、Yamauchi and Kanno^{8,9)} は LiCl / エタノールおよびメタノール溶液のラマンスペクトルを観測している。上とほぼ同じ濃度の LiCl / メタノール溶液の OH 伸縮振動バンドを、かれらは solvent-shared ion pair に対応するバンド ($\sim 3337 \text{ cm}^{-1}$) および Cl^- イオンに直接結合している OH 基によるバンド (上記のアニオンバンドに相当する; $\sim 3387 \text{ cm}^{-1}$) から成るとした。これら二つの報告では、OH 伸縮振動バンドの同定が互いに逆になっているが、主な二つのバンドがアニオンおよび/またはカチオンに結合した OH 基に帰属されているところは共通している。

極性溶媒に電解質を少量加えた場合には、溶媒和殻が形成される。この溶媒和殻は電解質イ

^{b)} H. Hase, K. Ishioka, Y. Miyatake, M. Kobayashi and M. Kobayashi, RAMAN STUDY OF ETHANOL AND ETHANOLIC SOLUTION OF LiCl AT LOW TEMPERATURES, *J. Phys. Chem.* (1991) **95**, 22, 8541.

^{c)} K. Ishioka and H. Hase, A RAMAN STUDY OF CONCENTRATED ETHANOL-LiCl SOLID SOLUTIONS, *J. Phys. Condens. Matter*, (1993) **5**, 2461.

オン(カチオンまたはアニオン)の周囲に特定の数の溶媒が配向したもので、この場合の溶媒分子の数は溶媒和数と呼ばれる。ところが溶媒に電解質を大量に加えた非常に濃厚な溶液では、稀薄な溶液の場合よりも溶媒和数が小さくなることが知られている¹¹⁾。これは溶媒分子の多くがそれぞれカチオンとアニオンの周囲に形成された二つの溶媒和殻によって共有されていることを示唆しており、これが上に述べた solvent-shared ion pair の存在を裏付けている。このような状況は固体溶液でも基本的には変わらないものと考えられる¹²⁾。

本章ではおもにエタノールのOH伸縮および水素結合伸縮のラマンバンドに着目して、電解質濃度を増していった場合の固体溶液の構造の変化を考察した。

3.2 試料の作製

試料の作製にあたって、エタノール ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 、以下 EtOH と記す)、エタノール- d_1 ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OD}$ 、以下 EtOD と記す) (Merk, Sharp and Dohme社製)、水 (H_2O)、メタノール (CH_3OH) はすべて試薬級のことを精製することなく用いた。また LiCl および LiI を溶かした固体溶液の作製には、無水の LiCl および LiI をそれぞれ精製することなく用いた。

ガラス相エタノールは、2.1 節で述べたように、液体窒素温度に冷やした真鍮製の試料皿の上に液体エタノールを滴下し急冷することによって作製した。LiCl などの電解質を含むエタノールの固体溶液、メタノール固体溶液および固体の水溶液も、同様に常温の溶液を急冷して作製した。

本論文中では Yamauchi and Kanno^{8,9)} にならい、溶媒 (エタノール) の溶質 (LiCl) に対するモル比が n であるような固体溶液を $\text{LiCl} \cdot n \text{ EtOH}$ のように表している。飽和固体溶液と記している試料は、いくらか溶け残っている沈澱のある飽和溶液の透明な上澄み部分を用いて、上記の方法で作製した。濃厚な固体溶液 ($\text{LiCl} \cdot n \text{ EtOH}$ および $\text{LiI} \cdot n \text{ EtOH}$ では $n \leq 8$,

LiCl \cdot n H₂O の場合は飽和溶液)は白く不透明であったのに対して、より稀薄な固体溶液は透明であった。ただし LiCl \cdot n MeOH は飽和固体溶液にいたるまで透明なままであった。固体溶液との比較のためにラマンスペクトルを測定した LiCl monohydrate (固体) は供給されたものを用いた。

3.3 実験結果

3.3.1 OH 伸縮バンド

図 2 にガラス相エタノールおよび LiCl \cdot n EtOH 固体溶液の、77 K における OH 伸縮のラマンスペクトルを示す。スペクトルの概形は Yamauchi and Kanno⁸⁾が報告した同じ固体のそれとほぼ一致している。 $n \geq 9$ の濃度範囲では、LiCl \cdot n EtOH 固体溶液のスペクトルは LiCl 濃度の増加にともなって連続的な変化を示す。

ガラス相エタノールの OH 伸縮のラマンバンドが複数のガウシアンバンドから成っていると仮定して、図 2 中の点線で示される三つのバンドに分解した。同様の手順で、LiCl を加えた固体溶液の OH 伸縮のラマンスペクトルも幾つかのガウシアンバンドに分解した。図 2 B, C から明かなように、LiCl 濃度が増大するにしたがって、ニートなガラス相で観測されていたバンドは高波数側にシフトし、その半値幅も変化する。また 3377 cm⁻¹ にピークをもつ新しいバンドが成長してくる。分解したガウシアンバンドのピーク波数や半値幅は表 1 に列挙してある。

これとは対照的に、 $n \leq 8$ のスペクトルは $n \geq 9$ とはまったく異なる輪郭を持っている (図 2 D, E)。 $n = 8$ の OH 伸縮スペクトルは 3 本の鋭いピークと、複数の幅の広いバンドから成っている。鋭いピークはガウシアンよりもローレンツィアンによくフィットし、LiCl 濃度の変化にともなってピーク波数も半値幅もほとんど変化しない。これらのピークと重なり

合っている幅の広いバンドの強度は LiCl 濃度の増加とともに減少し、 $n = 5$ ではほとんど観測されなくなっている。

表 1 から明らかなように、LiCl 濃度が増加する (n が減少する) につれて、ニートなガラス相エタノールで 3168, 3275, 3384 cm^{-1} に現れた各バンドは高波数側にシフトする。その大きさは、 $n = 10$ の場合には 40 cm^{-1} にまで達する。3168 cm^{-1} バンドの半値幅 (fwhm) は LiCl 濃度とともに増加するが、他のバンドには同様の現象は見られない。LiCl $\cdot n$ EtOH 固体溶液の四つの OH 伸縮バンドの強度の合計は、ガラス相エタノールと比較すると 30 % ほど大きい。この増加は 3377 cm^{-1} バンドからの寄与のみでは説明できない大きさである。3168 および 3275 cm^{-1} バンドは LiCl 濃度による大きな強度変化を見せない。3168 cm^{-1} バンドと 3275 cm^{-1} バンドの強度比は LiCl 濃度によらずほぼ一定である。

ラマンバンド強度の励起レーザー波長依存性を調べるためにアルゴンイオンレーザーの 488.0 nm を励起光として用いたところ、測定された OH 伸縮ラマンバンドには実験誤差を超える有意な強度差は見出されなかった。

ガラス相エタノールおよび $n \geq 9$ の LiCl $\cdot n$ EtOH 固体溶液を液体ヘリウム温度で測定した場合には、OH 伸縮バンドが低波数側にシフトしたほかには、スペクトルに目立った変化はなかった。ガラス相エタノールの OH 伸縮の各バンドは、液体窒素温度で測定した場合 (3168, 3275, 3384 cm^{-1}) に較べてそれぞれ 10 ~ 20 cm^{-1} 低波数側にシフトする (3157, 3265, 3366 cm^{-1})。LiCl $\cdot 10$ EtOH の OH 伸縮バンドについても同様であった (77 K で 3210, 3319, 3377 cm^{-1} → 5 K で 3200, 3306, 3371 cm^{-1})。各バンドの半値幅は測定温度によってほとんど変わらなかった。これに対して、 $n \leq 8$ の LiCl $\cdot n$ EtOH 固体溶液を液体ヘリウム温度で測定した場合には、OH 伸縮バンドには 3 本ではなく 5 本の鋭いローレンツィアンピークがみられた (図 2 F)。液体ヘリウム温度から連続的に温度を上昇させていったところ、68 K 付近で

5本ピークから3本ピークへの変化が見られた(図 3)。この温度変化は可逆的であり、測定温度を $77\text{ K} \rightarrow 5\text{ K} \rightarrow 77\text{ K}$ と変化させた場合には、OH 伸縮スペクトルに現れる鋭いピークの数はいずれも3本、5本、3本となった。

ガラス相エタノールおよび $n \geq 9$ の $\text{LiCl} \cdot n \text{ EtOH}$ 固体溶液の典型的な I_{iso} , I_{aniso} スペクトルを図 4 に示す。 I_{iso} と I_{aniso} スペクトルの両方とも非対称な輪郭を持っており、そのピーク波数はそれぞれ $3168, 3270\text{ cm}^{-1}$ である。 I_{iso} と I_{aniso} スペクトルのピーク波数は LiCl 濃度増大とともに高波数側にシフトし、その強度も LiCl 濃度によっても変化したが、両者の強度比は LiCl 濃度にかかわらずほぼ一定であった。これに対して $n \leq 8$ の $\text{LiCl} \cdot n \text{ EtOH}$ 固体溶液に現れる3本のピークの偏光解消度はいずれも 0.75 を超えていた。

ガラス相のエタノール $-d_1$ および $\text{LiCl} \cdot n \text{ EtOD}$ 固体溶液の OD 伸縮スペクトルについても、上と同様の LiCl 濃度変化および温度変化が観測された。ニートなガラス相エタノール $-d_1$ の OD 伸縮バンドは三つのガウシアンバンドに分解され、そのピーク波数(および半値幅)は $2358 (74), 2438 (69), 2509 (70)\text{ cm}^{-1}$ であった。LiCl濃度の増大とともにこれらのバンドは高波数側にシフトし、また 2505 cm^{-1} に新たなバンドが成長した。 $n \leq 8$ の固体溶液については、 77 K では $2449 (8), 2461 (6), 2490 (10), 2509 (18)\text{ cm}^{-1}$ の4本の鋭いピークが観測され、これが 5 K では $2444 (6), 2456 (6), 2468 (6), 2490 (6), 2500 (6), 2510 (10)$ の6本のピークに分裂した。このうち 77 K における 2509 cm^{-1} ピークおよび 5 K での 2510 cm^{-1} ピークは、 $n > 8$ で LiCl 濃度とともに成長したバンドと同じものであり、 $n \leq 8$ で新たに現れたピークは $\text{LiCl} \cdot n \text{ EtOH}$ の場合と同じく、 77 K で3本、 5 K で5本であった。ガラス相エタノール $-d_1$ および $\text{LiCl} \cdot n \text{ EtOD}$ 固体溶液の OD 伸縮バンドと、これに対応するエタノールの OH 伸縮バンドのピーク波数の比は、どのバンドについても $0.742 - 0.744$ で、理論値 0.728 とほぼ一致していた。

$\text{LiCl} \cdot n \text{ EtOH}$ 固体溶液の OH 伸縮スペクトルに見られる劇的な濃度変化および温度変化がこの固体溶液に固有なものなのかどうかを調べるために、他の溶媒、溶質の組み合わせについても OH 伸縮スペクトルの濃度変化、温度変化を観測した。その結果、図5に示したように、 $\text{LiI} \cdot n \text{ EtOH}$ 固体溶液については $n \sim 8$ 付近で同様の不連続な LiI 濃度変化が見られた。ただし $\text{LiI} \cdot n \text{ EtOH}$ 固体溶液の場合には (3本ではなく) 2本の鋭いピークが OH 伸縮スペクトルに現れ、また液体窒素温度でも液体ヘリウム温度でもこの輪郭は変わらなかった。 $\text{LiCl} \cdot n \text{ H}_2\text{O}$ 固体溶液の OH 伸縮スペクトルも似たような濃度変化を見せた。 $\text{LiCl} / \text{H}_2\text{O}$ 飽和固体溶液 ($n \sim 3$) の OH 伸縮スペクトルは、液体窒素温度でも液体ヘリウム温度でも、4本の鋭いピークを見せた。これとは対照的に、 $\text{LiCl} \cdot n \text{ MeOH}$ 固体溶液の OH 伸縮スペクトルには、飽和溶液 ($n \sim 2$) に至るまで、上記の固体溶液で観測されたような鋭いピークは現れず、また測定温度による変化もほとんど示さなかった。 $\text{LiI} \cdot 7 \text{ EtOH}$ および $\text{LiCl} / \text{H}_2\text{O}$ 飽和固体溶液の OH 伸縮スペクトルに現れる鋭いピークの偏光解消度はいずれも 0.75 を超えていた。これに対して $\text{LiI} \cdot 10 \text{ EtOH}$ 、 $\text{LiCl} \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$ および $\text{LiCl} \cdot n \text{ MeOH}$ 固体溶液の OH 伸縮ラマンバンドの偏光解消度はすべて 0.75 以下であった。 $\text{LiCl} \cdot n \text{ H}_2\text{O}$ 固体溶液に対する参照のために、 LiCl monohydrate の OH 伸縮スペクトルを測定した。このスペクトルは2本の鋭いピークを持ち、温度による変化は示さなかった。上記の固体溶液および monohydrate の OH 伸縮バンドのピーク波数および半値幅は表 2 にまとめてある。

3.3.2 分子間振動バンド

ガラス相エタノールのラマンスペクトルのうち、 350cm^{-1} 以下に現れるバンドは分子間振動のバンドである。その典型的なスペクトルを図6Aに示す。分解されたガウシアンバンドも図中に示されている。ガラス相エタノールについては、液体窒素温度において、241 (19), 278 (34), $307 (20) \text{ cm}^{-1}$ にバンドが現れた (括弧内の数字は半値幅を表す)。液体ヘリウム温度で測

定した場合にも、これらのバンドにはシフトはほとんど見られなかった。液体ヘリウム温度ではバンド分解の結果 265 cm^{-1} 付近に小さなバンドが生じるが、その帰属は不明である。部分的に重水素置換したガラス相エタノール- d_1 でも、重水素置換していないガラス相と比較してピーク波数のシフトはほとんど観測されなかったが、半値幅は減少した (243 (14) , 278 (24) , $301\text{ (19)}\text{ cm}^{-1}$)。3.4.2 項で詳しく述べるように、以下では $210 \sim 310\text{ cm}^{-1}$ の波数領域に現れるこれらのバンドを水素結合伸縮振動バンドと呼ぶことにする。

$n \geq 9$ の $\text{LiCl} \cdot n\text{ EtOH}$ 固体溶液については、ニートなガラス相エタノールで観測されたバンドの他に、 215 cm^{-1} 付近に新たにバンドが現れた (図 6 B, C)。おもなバンドのピーク波数と半値幅は表 3 にまとめてある。ガラス相で 241 、 278 および 307 cm^{-1} に現れるバンドは LiCl 濃度が増加 (n が減少) しても明かなシフトを見せなかったが、 215 cm^{-1} バンドは低波数シフトを示した。その大きさは、 $n = 10$ と $n = 30$ とを比べるとおよそ 10 cm^{-1} であった。このバンドの半値幅は LiCl 濃度の増大とともに増加したが、その他のバンドの半値幅は明かな変化を示さなかった。またこれらのバンドの概形は測定温度が変化してもほとんど変わらなかった。

分子間振動のスペクトルも OH 伸縮同様、 $n = 8$ 付近で不連続な濃度変化を示した (図 7)。 $n \leq 8$ の $\text{LiCl} \cdot n\text{ EtOH}$ 固体溶液のスペクトルには、 $n \geq 9$ にはなかった新しいバンドが何本か現れている。また $n \geq 9$ で存在していたバンドも、 $n \leq 8$ では二つ以上のピークに分裂し足り、半値幅が極端に狭くなったりしている (表 3)。液体ヘリウム温度で測定した場合、 $n \leq 8$ 固体溶液のスペクトルは液体窒素温度で測定したものとは明らかに異なって、 200 cm^{-1} 以下の波数領域に多くの新しいピークが観測された。部分的に重水素置換したエタノールを用いた $\text{LiCl} \cdot n\text{ EtOD}$ 固体溶液についても、ほぼ同様の結果が得られた。

ガラス相エタノールおよび $n \geq 9$ の $\text{LiCl} \cdot n\text{ EtOH}$ 固体溶液について、 $50 \sim 500\text{ cm}^{-1}$ の

波数領域の偏光スペクトルを測定したところ、どの n についても anisotropic な成分のみが現れ、isotropic な成分は存在しなかった。

$\text{LiCl} \cdot n \text{ EtOH}$ より他の固体溶液についても、分子間振動の領域のラマンスペクトルを測定した (図 7)。メタノール溶液以外のものについては、電解質の濃度が増大するとより多くのピークが現れるという傾向は共通であった。どの固体溶液についても測定温度によるスペクトルの変化はほとんど観測されなかった。これらの固体溶液の分子間振動バンドのピーク波数および半値幅は表 4 にまとめてある。

3.3.3 その他の分子内振動バンド

ガラス相エタノールおよび $\text{LiCl} \cdot n \text{ EtOH}$ 固体溶液については、その他の波数領域のラマンスペクトルも液体窒素温度で測定した。その典型的なスペクトルを図8に示す。ニートなガラス相エタノールおよび $n \geq 9$ の固体溶液に見られる多くの分子内振動バンドが、 $n \leq 8$ では二つ以上のピークに分裂するのが観測された。

3.4 ガラス相エタノールおよび LiCl / エタノール固体溶液の構造

3.4.1 OH伸縮バンド

ガラス相エタノールの I_{iso} と I_{aniso} スペクトルの概形は、図 2 で分解された OH 伸縮のガウシアンバンドとほぼ一致している。Scherer *et al.*¹³⁾ が水の場合について示したように、ガラス相エタノールについても真の OH 伸縮バンドは非対称な形をしていると考えられるが、OH 伸縮バンドが大きく二つのバンドに分解できるという近似は根拠のあるものであることが、これによって裏付けられた。偏光ラマンスペクトルより、 3168 cm^{-1} バンドは polarized、 3275 cm^{-1} バンドはほぼ depolarized であると結論される。図 2 B に示されているように、 $n \geq 9$ の $\text{LiCl} \cdot n \text{ EtOH}$ 固体溶液で LiCl 濃度とともに成長してくる 3377 cm^{-1} バンドは I_{iso} スペク

トルに見られ、polarizedである。ニートなガラス相エタノールで 3384 cm^{-1} に現れる弱いバンドはおもに I_{aniso} スペクトルに見られ、ほぼdepolarizedである。結晶相エタノールについてのX線回折¹⁴⁾によれば、単斜晶形の単位格子は四つのエタノール分子から成り、空間群は Pc である。この系では、全対称な A' と非全対称な A'' という二つの対称性に属する振動が可能である。ガラス相のエタノール分子の配列も局所的に見れば結晶相に似ていると仮定するならば、ガラス相エタノールのOH伸縮振動もまた、各々 A' と A'' の対称性に属する二つのグループに分類してよいであろう。 I_{iso} と I_{aniso} スペクトルを考慮にいたした場合、 3168 cm^{-1} バンドを全対称な A' グループに、 3275 cm^{-1} バンドを非全対称な A'' グループにそれぞれ帰属するのが妥当であると考えられる。 $\text{LiCl} \cdot n\text{ EtOH}$ 固体溶液ではこの二つのバンドとも LiCl 濃度とともに高波数側にシフトするが、このことはアニオンおよび/またはカチオンがOH基の近傍にあるために、その振動のforce constantがバルクな水素結合をしたOH基よりも大きくなることを意味している。

ガラス相エタノールおよび $n \geq 9$ の $\text{LiCl} \cdot n\text{ EtOH}$ 固体溶液のOH伸縮バンドにおける、測定温度の低下($77\text{ K} \rightarrow 5\text{ K}$)にともなう低波数側へのシフトは、OH伸縮振動のforce constantが減少したことを意味している。この現象は部分的には熱的収縮によるものであろうが、水素結合伸縮振動バンドのピーク波数は測定温度の低下にともなうほとんど変化しないので、水素結合の強化に全面的に起因するものと考え難い。OH伸縮バンドの半値幅に測定温度の影響が見られないことも、熱的収縮が支配的ではないことを示唆している。

測定温度を変えた場合の 3377 cm^{-1} バンドのシフトが他のバンドと較べて非常に小さいことは注目に値する。このことは 3377 cm^{-1} バンドに対応するOH基が分子間力や熱収縮によって振動のforce constantに影響を受けにくい配置にあるということを示唆している。そのOH基がStrauss and Symons^{6,7)}の主張するsolvent-shared ion pairであるか、それともYamauchi

and Kanno^{8,9)} の提案する Cl^- イオンに直接弱く水素結合した OH 基であるのかは、この実験からも確定はできない。ただし 3377 cm^{-1} バンドの小さな半値幅、および LiCl 濃度変化にともなう波数シフトが小さいことは、OH 基が自由度の少ない rigid な構造に取り込まれていることを意味している。solvent-shared ion pair モデルでは OH 基は Li^+ , Cl^- イオンの両方に直接結合しており、O および H 原子とイオンとの距離には (バルクなガラス相エタノール中と比較すれば) ばらつきは少ないであろう。 3377 cm^{-1} バンドの強度が LiCl 濃度とともに増大することも考え合わせて、ここではこのバンドを solvent-shared ion pair バンドと同定するのが妥当であると考ええる。

Yamauchi and Kanno⁹⁾ はメタノールおよびエタノール溶液の OH 伸縮バンドの LiCl 濃度にもなう変化を 77 K で観測した。スペクトルの見かけの変化から、かれらは 3168 cm^{-1} バンドの強度が LiCl 濃度増加にともなう減少し、それを補うように 3275 cm^{-1} バンドが増大すると結論づけた。今回の実験の定量的な解析によって、 3168 cm^{-1} バンドと 3275 cm^{-1} バンドの強度比は LiCl 濃度によらずほぼ一定であることが判明した。偏光ラマン測定の結果から、 3168 、 3275 cm^{-1} バンドはそれぞれ A' および A'' の対称性の振動に帰属される。それぞれの対称群に属する伸縮振動モードの population は、 $n > 8$ の範囲では LiCl の存在によって大きな影響を受けないと考えられる。Abe and Ito¹⁵⁾ は水と $\text{LiCl} \cdot n\text{ H}_2\text{O}$ の OH 伸縮ラマンバンドの強度を室温で比較して、 $\text{LiCl} \cdot 5\text{ H}_2\text{O}$ の場合で 9 %、 $\text{LiI} \cdot 10\text{ H}_2\text{O}$ の場合で 39 % の増加を観測した。またメタノールやエタノールの溶液についても同様の結果を得た。アルカリハライドの濃度にもなうこの強度の増加を、ラマン分光測定レーザー照射中にハライドイオンから溶媒分子に電子が移動することにより、charge-transfer state が形成されたためであると解釈した。この charge-transfer モデルが $\text{LiCl} \cdot n\text{ EtOH}$ 固体溶液の場合にも有効かどうかはラマンバンド強度の励起波長依存性によって確かめることができるが、今回の実験の中

では測定の実差を超える有意な波長依存性を見出すことはできなかった。

LiCl 濃度にとまなう $\text{LiCl} \cdot n\text{EtOH}$ 固体溶液の OH 伸縮スペクトルの不連続な変化は、試料の外見の変化に対応している。 $n \geq 9$ の固体溶液はガラス相エタノールと同じく透明であるのに対して、 $n \leq 8$ の固体溶液は結晶相エタノールに似て白く濁っている。 $n \sim 8$ 付近での OH 伸縮スペクトルの濃度変化は非常に急激で、相転移が起こったかのように見える。 $n \leq 8$ の固体溶液の OH 伸縮バンドの半値幅が極端に小さいこと、およびローレンツィアンによくフィットすることは、この濃厚な固体溶液の中で結晶のような長距離秩序が形成されたことを示唆している。この長距離秩序が、ニートなエタノール中におけるようなエタノール分子同士のバルクな結合によって形成されたものでないことは、 $n \leq 8$ の固体溶液の OH 伸縮スペクトルに現れた3本の鋭いピークの波数が結晶相エタノールの OH 伸縮バンドのピーク波数 (3144 および 3260 cm^{-1}) と大きく異なっていることから明かである。3本の鋭いピークの波数はむしろ $n \geq 9$ の固体溶液において solvent-shared ion pair バンドと同定された 3377 cm^{-1} バンドに近いため、 $n \leq 8$ では solvent-shared ion pair に似たような構造を持った長距離秩序が形成されているのではないかと推測される。 $n \sim 8$ で3本の鋭いピークとともに現れる幅の広いバンドは、この固体溶液試料の内部で、まだガラス的無秩序にある領域を反映していると考えられる。すなわち $n \sim 8$ では「ガラス的」な領域と「結晶的」な領域とが共存しているであろう。

メタノール溶液をのぞくその他の溶質、溶媒の組み合わせの固体溶液についても OH 伸縮スペクトルに不連続な LiCl 濃度変化が見られたという結果は、高濃度固体溶液中での solvent-shared ion pair を構成要素とする長距離秩序の形成がかなり普遍的な現象であることを意味している。今回得られた結果から、OH 伸縮スペクトルに現れる鋭いピークの数には溶質のみ、あるいは溶媒のみで決まるのではなく、両者の組み合わせによって変化することが判明した。液

相のエタノール中での I^- および Cl^- イオンの溶媒和数はそれぞれ 2 ~ 3、4 ~ 5 であり、水中の Cl^- イオンの溶媒和数は 4 ~ 6 である¹¹⁾。重水素置換された溶媒中の溶媒和数もほぼ同じであると考えられる。溶媒和数と OH 伸縮スペクトルにおけるピークの数とを照らし合わせると、溶媒和数が大きいほどピーク数も多いという大まかな傾向が認められる。このことから長距離秩序の形成にはアニオンが大きな役割を果たしていると結論できる。今回は溶解度の関係から Li^+ 以外のカチオンを用いた実験を行えなかったが、カチオンの果たす役割を解明するためにはそのような実験が必要であろう。

以上のことを考慮にいて、濃厚な $\text{LiCl} \cdot n \text{ EtOH}$ 固体溶液中での長距離秩序の形成について、次のようなモデルを提案する。

ニートなガラス相エタノール中では、エタノールの OH 基同士が水素結合しているが、エタノール分子の配列は概して無秩序である。これに LiCl を加えた稀薄な固体溶液中では、エタノール同士のバルクな水素結合が一部断ち切れ、アニオンまたはカチオンとの間に新たにより弱い水素結合を形成し、その結果それぞれのイオンの周囲に溶媒和殻が形成される。この変化は、OH 伸縮バンドの高波数シフトおよび半値幅の増大として観測される。 LiCl 濃度が増加するにつれて、このような「単純な」溶媒和殻だけでなく、互いに隣接するアニオンとカチオンの両方の溶媒和殻がひとつのエタノール分子を共有するようなケースも増加する。これが solvent-shared ion pair であり、OH 伸縮振動の 3377 cm^{-1} バンドに対応している。 LiCl 濃度がある一定の値 ($n \sim 8$) よりも大きくなると、solvent-shared ion pair は互いに近接するようになり、(例えばクーロン相互作用によって)規則的な配置を取るようになる。このようにして、固体溶液の中のある領域に長距離秩序が形成され、OH 伸縮バンドの鋭いピークを与えるようになる。さらに LiCl 濃度が増加すると、固体溶液の中からガラス的な領域がなくなって、試料はちょうど polycrystalline のような様相を呈する。

ここに述べたモデルは、メタノール溶液以外の他の固体溶液についても有効である。 $\text{LiCl}/\text{H}_2\text{O}$

飽和固体溶液と LiCl monohydrate の OH 伸縮振動のラマンスペクトルを比較すると、前者の4本の鋭いピークのうち2本までが、後者のピークと波数がよく一致している。このことは LiCl/H₂O 飽和固体溶液が少なくとも部分的には水和物と似た構造を取っていることを意味し、イオンを介した溶媒の長距離秩序の形成という上述のモデルを間接的に支持している。このモデルを直接的に検証するためには、今後X線や中性子回折を用いた構造解析の実験が必要であろう。

本研究で取り上げた固体溶液のうちではLiCl・*n* MeOH だけが、電解質濃度の増加にともなう不連続なスペクトル変化を示さなかった。試料の外見も、LiCl/MeOH 飽和固体溶液は透明なガラス状であった。これに対してニートなメタノールは決してガラス相を形成せず、白く濁った外見を呈する。エタノールとメタノールを比較した場合に、アルキル基の違いが分子間の配向に大きな差をもたらすとは考えにくい、にもかかわらずエタノールとメタノールを固相にした場合にすでにそのような違いが出ることから、エタノールとメタノールとでは分子間相互作用に根本的な違いがあるものと推測される。

OH 伸縮振動スペクトルの著しい温度変化は、今回取りあげた固体溶液を見る限りでは、 $n \leq 8$ のLiCl・*n* EtOH 固体溶液に固有のものである。図3 および表1 から明らかなように、測定温度の低下にともなうOH伸縮の鋭いピークの増加は、単に個々のバンドの半値幅の減少だけでは説明できない。かといって液体窒素温度や液体ヘリウム温度のような低温で、固体溶液の構造が著しく変化するとは考えにくい。OH伸縮スペクトルの変化が68 K 付近の狭い温度領域で不連続に起こること、この変化が可逆的であることから、温度低下にともなって分子間結合がわずかに収縮したために、イオンを介したエタノール分子の配列の長距離秩序の対称性が低下して、そのために液体窒素温度では縮退していたバンドが分裂して観測されたのであろうと解釈される。LiCl・*n* EtOH (およびLiCl・*n* EtOD) 以外の固体溶液がこのような温度変化を示さなかったということは、 $n \leq 8$ のLiCl・*n* EtOH (およびLiCl・*n* EtOD) 固体溶液が、ちょ

うど分子間のわずかな距離の変化にともなって対称性が変化するような、特異的な分子間構造を取っていることを示唆している。

3.4.2 水素結合伸縮バンド

Edwards *et al.*¹⁰⁾ は水素結合伸縮バンドの強度の変化を 165 K から 325 K までの温度の関数として研究した。これによれば、温度低下によってピーク波数が高波数側にシフトし、強度が連続的に増大するとともに、低波数側に shoulder が現れてバンドは非対称になる。その結果を 77 K および 5 K にまで外挿すれば、ピーク波数はそれぞれ 300, 310 cm^{-1} 前後になる。これに基づいて、今回測定された分子間振動スペクトルのうちとくに 240 ~ 310 cm^{-1} の波数領域に観測された三つのバンドを、エタノールのバルクな水素結合の伸縮振動に帰属した。この水素結合伸縮バンドが今回測定した範囲でほとんど温度によるシフトを示さなかったという結果は、77 K 以下の低温では水素結合の強さはほとんど温度の影響を受けないことを示唆している。

$\text{LiCl} \cdot n \text{ EtOH}$ 固体溶液における 215 cm^{-1} バンドの出現は、OH 伸縮における 3377 cm^{-1} バンドと平行しているため、solvent-shared ion pair における OH 基とイオンとの間の弱い結合の伸縮振動に起因するものと考えられる。LiCl 濃度の増大にともなう 215 cm^{-1} バンドの低波数シフトおよび半値幅の増大は、solvent-shared ion pair の近傍にある Li^+ 、 Cl^- イオンの数の増加によって ion pair 内の水素結合がより大きな擾乱を受けるためと解釈できる。すなわち ion pair 内のイオンと近傍のイオンとの間の相互作用が強くなったために、OH 基と ion pair 内のイオンとの水素結合が弱まったのであろう。

8 < n < 20 の濃度範囲における $\text{LiCl} \cdot n \text{ EtOH}$ 固体溶液の水素結合伸縮バンドの強度の総計は、ニートなガラス相エタノールと比較すると 50 % ほど大きい。この増加は OH 伸縮振動の場合と同様に、新たに出現した 215 cm^{-1} バンドの寄与だけでは説明できない。水素結合伸

縮バンドにおけるこの増加も Abe and Ito¹⁵⁾ の提示した charge-transfer モデルによって説明されるであろうが、これを確かめるには前項で述べたような実験を行って確認することが必要である。

ガラス相エタノールについても $\text{LiCl} \cdot n \text{ EtOH}$ 固体溶液についても、水素結合伸縮振動の偏光スペクトルに isotropic な成分は存在しないということは、水素結合伸縮振動に全対称なモードがないことを示唆している。

$n \leq 8$ の $\text{LiCl} \cdot n \text{ EtOH}$ 固体溶液の分子間振動スペクトルの温度変化は、単純に量子振動準位の幅が温度低下にともなって減少したためと考えられる。分子間振動は一般に非常に低い波数に現れるために、分子内振動よりも温度変化に対して敏感である。似たような温度変化は、結晶相のエタノールの分子間振動についても観測されている。結晶相エタノールとのこのような類似性は、 $n \leq 8$ の $\text{LiCl} \cdot n \text{ EtOH}$ 固体溶液内のエタノールの分子配列に長距離の秩序が形成されているという、前項のモデルを間接的に支持している。

3.4.3 その他の分子内振動バンド

図 8 から明らかなように、エタノールのすべての分子内振動は、相対強度の基準とした CCO 対称伸縮バンドも含めて、電解質添加の影響をいくらか受けている。 $n \geq 9$ の $\text{LiCl} \cdot n \text{ EtOH}$ 固体溶液ではその影響は小さいが、 $n \leq 8$ では多くのバンドの半値幅が減少し、複数のピークに分裂するなど、電解質による変化は無視できない。この濃厚な固体溶液の分子内振動の各バンドは結晶相エタノールによく似ており、やはり $n \leq 8$ の $\text{LiCl} \cdot n \text{ EtOH}$ 固体溶液内に長距離秩序をもったエタノール分子の配列が形成されていることを暗示している。分子間の秩序の形成に直接関わるのは OH 基だけであるが、その他の分子内振動バンドが分裂するのは、結晶相エタノールからの類推より、エタノールの分子配列に長距離秩序が形成されるために対称性が変化するためと推測される。

4 固相エタノールへのガンマ線照射効果^{d,e,f,g)}

4.1 照射効果の研究への低温ラマン分光法の適用

固相エタノールへの γ 線照射効果は、これまで ESR や可視・紫外吸収分光などによって調べられてきたが、これらの手法による研究では、当然のことながら常磁性の放射線生成種や可視・紫外領域に吸収をもつ放射線生成種に光が当てられてきた。しかし固相エタノールへの照射効果としては、常磁性ではなく、可視・紫外領域にも吸収を持たない分子種の生成はもちろんのこと、固体構造や分子間配列の変化もまた期待される。低温でのラマン分光法はこれらの照射効果を観測するのに非常に好都合な手法である。

この章では、固相エタノールへの γ 線の照射効果のうち、低温ラマン分光法がその利点を発揮できるようなものに着目して調べることを目的とした。おもに取り上げたのは、照射による固相エタノールの分子間・分子内振動の変化、および捕捉水素分子の生成の直接的検証とその生成機構の解明である。

ガラス相エタノールの分子間・分子内振動への γ 線照射効果を調べるさいには、電子捕獲剤 CCl_4 を添加した試料を用いた。これは、 γ 線照射したガラス相エタノールをラマン分光のさい

^{d)} H. Hase, K. Ishioka and T. Higashimura, RAMAN STUDY OF IRRADIATED ORGANIC SOLIDS AT VERY LOW TEMPERATURES. I. ETHANOL GLASS AND CRYSTAL, *Radiat. Phys. Chem.* (1991) **38**, 1, 23.

^{e)} H. Hase and K. Ishioka, THE DIRECT OBSERVATION OF HYDROGEN MOLECULES IN IRRADIATED SOLID ETHANOL BY MEANS OF RAMAN SPECTROSCOPY AT 77 K, *Radiat. Phys. Chem.* (1992) **39**, 4, 329.

^{f)} H. Hase, K. Ishioka and Y. Miyatake, VIBRATIONAL AND ROTATIONAL RAMAN SPECTRA OF TRAPPED HYDROGEN IN IRRADIATED ETHANOL CRYSTAL AT 77 K, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* (1992) **65**, 9, 2526.

^{g)} K. Ishioka and H. Hase, HYDROGEN MOLECULES TRAPPED IN IRRADIATED SOLID ETHANOL, *Radiat. Phys. Chem.*, to be published.

にレーザー光にさらした場合に、溶媒和電子が光ブリーチされて、ラマンスペクトルが時間とともに変化するのを避けるためである。捕捉水素分子の生成を調べるさいには、電子捕獲剤を添加することなく、代わりに照射した試料を十分に光ブリーチした後でそのラマンスペクトルを測定した。結晶相エタノールではほとんど電子が捕捉されないため、電子捕獲剤は添加しなかった。

照射による捕捉水素分子の生成のメカニズムについては、部分的に重水素置換したエタノールを用いて調べた。また、メタノールの場合に γ 照射後に融解して得られる気体水素の収量がガラス相と結晶相とで異なる¹⁶⁾ことから、エタノールのガラス相と結晶相とで捕捉水素分子の生成機構に違いがないかどうかにも着目した。固相エタノール中での水素分子のトラップの構造も、ラマンバンドの波数、半値幅といった特徴を、ガラス相と結晶相とで比較して考察した。また、ヘキサンを 77 K で γ 線照射した場合に最終生成物として生成する気体水素のオルト/パラ比を調べた最近の実験¹⁷⁾によれば、低温固相中の水素原子による C-H 水素引き抜き反応ではパラ水素が優先的に生成していると結論されている。そこで γ 線照射された結晶相エタノール中に捕捉された水素分子のオルト/パラ比にも同様な特徴画ないかどうかを調べた。全水素分子中に占めるオルト水素の非平衡濃度 c_0 は、水素分子の S_0 ラマンバンドの強度から下の式に従って計算される¹⁸⁾。

$$c_0 = \frac{(5/3)\tau[(\omega - \omega_{02})/(\omega - \omega_{13})]^2}{S(0 \rightarrow 2)/S(1 \rightarrow 3) + (5/3)\tau[(\omega - \omega_{02})/(\omega - \omega_{13})]^3} \quad (6)$$

ここで $S(J \rightarrow J+2)$ は S_0 バンドのラマン散乱効率、 ω_{if} は $i \rightarrow f$ 遷移のラマンシフトである。 τ は次式で与えられる。

$$\tau = \frac{1 + (7/3)\exp(-10B/kT) + (11/3)\exp(-28B/kT) + \dots}{1 + 5\exp(-6B/kT) + 9\exp(-20B/kT) + \dots} \quad (7)$$

ただし $B = k_B \times 85.5 \text{ K}$ である。

4.2 試料

試料の作製にあたって、エタノール、エタノール- d_1 、エタノール- d_5 (C_2D_5OH)、エタノール- d_6 (C_2D_5OD) (重水素化合物はMerk, Sharp and Dohme社) はすべて試薬級のものを精製することなく用いた。また電子捕獲剤 CCl_4 も市販品を精製することなく用いた。

ガラス相エタノールは、2.1 節に述べたように、液体窒素温度に冷やした真鍮製の試料皿の上に液体エタノールを滴下し急冷することによって作製した。結晶相のエタノールはWeng *et al.*¹⁹⁾の方法に従って、上記の方法で作製したガラス相エタノールを融点(~ 159 K) 付近で約 40 分間アニールすることによって作製した。ガラス相エタノールの 77 K での密度を直径 3 mm のサンプルチューブ中で測定したところ、 0.918 g cm^{-3} であった。試料からの脱気は、特に注記した場合にのみ、液体エタノール中に約 20 分間アルゴンガスを通じることによって行った。

γ 線による照射には京都大学原子炉実験所の ^{60}Co 線源を用いた。照射はつねに試料を液体窒素の中に浸して 77 K で行った。線量率はつねに 40 kGy/h であり、線量は $1000 \sim 1600\text{ kGy}$ であった。

4.3 実験結果

4.3.1 エタノールの分子内および分子間振動の変化

ガラス相および結晶相エタノールを 77 K で約 1000 kGy まで γ 線照射すると、結晶相エタノールの見かけはほとんど変わらなかったが、ガラス相エタノールは濃紫色に着色した。この着色は溶媒和電子によるものであり、ガラス相試料をラマン分光測定したところ、そのOH伸縮振動のスペクトルは時間とともに著しく変化した。本論文ではその時間変化を追求せず、定常状態を見るために、電子捕獲剤を加えたガラス相エタノールの分子内振動の照射効果を調べた。結晶相エタノールではほとんど電子が捕捉されていないため、電子捕獲剤は添加しなかつ

た。

10 mol% の CCl_4 を含むガラス相エタノール試料は、77 K での γ 線照射後も溶媒和電子による紫色の着色を示さなかった。この試料の照射後のラマンスペクトルを図9に示す。800 \sim 3600 cm^{-1} の波数範囲に現れているのはエタノール分子の振動バンドであり、200 \sim 800 cm^{-1} は CCl_4 およびその放射線生成物の振動バンド、300 cm^{-1} 以下はエタノールの分子間振動のバンドである。個々のラマンバンドの同定および照射前後での強度の変化を表5に列挙した。3100 \sim 3500 cm^{-1} に現れるOH伸縮バンドの輪郭は γ 線照射後にはやや形が変わり、同じ波数領域に非常に幅の広いバックグラウンドが現れた。OH伸縮バンドのCCO対称伸縮バンドに対する相対強度は、 γ 線照射によって2割程度減少した。表5に示したように、 CH_3 rocking (1053 cm^{-1})、 CH_2 rocking (1460 cm^{-1}) および CH_2 , CH_3 伸縮 (2800 \sim 3000 cm^{-1}) のバンドは照射による影響をほとんど受けていない。CCO反対称伸縮 (1099 cm^{-1}) の強度の照射による減少も実験誤差の範囲内であると考えられる。これに対して1279 cm^{-1} バンドの強度は照射によって明らかに増加している。

図10に77 Kで γ 線照射された結晶相エタノールの5 Kにおけるラマンスペクトルを示す。結晶相エタノールのOH伸縮スペクトルは3144 および 3260 cm^{-1} にピークを持つ二つのおもなバンドと、3229 cm^{-1} の小さなバンドから成る。個々のバンドの形はローレンツィアンにフィットする。 γ 線照射後には、二つのおもなバンドは高波数側に5 cm^{-1} ほどシフトするが、3325 cm^{-1} バンドのピーク波数はほとんど変化しない。OH伸縮バンド全体の強度の総計は照射前後でほとんど変化しないが、表6に示したように、照射後3144 cm^{-1} バンドの強度は増加し、3260 cm^{-1} バンドの強度は減少する。低波数領域では、294 cm^{-1} に現れる水素結合伸縮バンドの強度が γ 線照射後増大した。照射前のこの波数領域のバンドの輪郭は Weng *et al.*¹⁹⁾ が報告したエタノール結晶のラマンスペクトルとほぼ一致する。個々のバンドの同定は表6に

まとめてある。図 10 から明かなように、照射の前後で 150 cm^{-1} 以下の分子間振動バンドの輪郭は照射の前後で著しく変化した。またこれらのバンドの強度の総計は、照射によって約 2 倍に増えた。ガラス相では 1053 cm^{-1} に現れていた CH_3 rocking バンドは、結晶相では 1045 および 1057 cm^{-1} に分裂する。 CCl_4 を含んだガラス相に比べると、結晶相のこのバンドの強度は照射によって著しく増加する。照射による強度の増加は 1092 cm^{-1} の CCO 反対称伸縮バンドおよび 1455 cm^{-1} の CH_2 rocking バンドでも観測された。

4.3.2 エタノール固体中に捕捉された水素分子

ニートなガラス相および結晶相エタノールを γ 線照射すると、3 ないし 4 本の小さなラマンバンドが照射後新たに観測された (図 11)。これらのバンドの特徴は表 7 にまとめてある。結晶相に現れたこれらのバンドのピーク波数はいずれも気体水素分子の振動バンドに非常に近いことから、いずれも固相エタノール中に捕捉されている水素分子のラマンバンドと同定した。 4159.7 と 4152.0 cm^{-1} に現れたバンドは、それぞれ水素分子の伸縮振動の $Q_1(0)$ 遷移 ($\Delta J = 0, \Delta v = 1, J = 0$) および $Q_1(1)$ 遷移 ($\Delta J = 0, \Delta v = 1, J = 1$) に対応する。これらは気体水素ではそれぞれ 4161.1 および 4155.2 cm^{-1} に現れるバンドである²³⁾。結晶相エタノール中で 590.2 および 355.8 cm^{-1} に現れるバンドは、水素分子の回転振動の $S_0(1)$ 遷移 ($\Delta J = 2, \Delta v = 0, J = 1$) および $S_0(0)$ 遷移 ($\Delta J = 2, \Delta v = 0, J = 0$) に各々対応する。これらは気体水素では各々 587.1 および 354.4 cm^{-1} に現れる。ガラス相エタノール中では、 $Q_1(0)$ と $Q_1(1)$ バンドは明確に分離されず、低波数側、高波数側にそれぞれ一つずつ肩をもつ 1 本の大きな Q_1 バンドとして観測された。そのピーク波数は、結晶相中に捕捉された水素分子と比較すると 15 cm^{-1} ほど低波数側にシフトしている。 S_0 バンドはガラス相エタノール中でも $S_0(1), S_0(0)$ の 2 本が観測された。 $S_0(0)$ バンドのピーク波数は、結晶相エタノール中の水素分子と比較して 15 cm^{-1} ほど低波数側にシフトしているが、 $S_0(1)$ バンドのピーク波数はほぼ同

じであった。

重水素置換したガラス相エタノール (エタノール $-d_1$ 、 $-d_5$ および $-d_6$) を γ 線照射した場合には、上で述べた捕捉水素分子 H_2 のバンドの他にも、新しいバンドの出現が照射後観測された。このうちエタノール $-d_1$ および $-d_5$ 中で 3630 cm^{-1} 付近に観測されたバンドを HD の Q_1 バンドと、またエタノール $-d_5$ および $-d_6$ 中で 3000 cm^{-1} 付近に観測されたバンドを D_2 の Q_1 バンドとそれぞれ同定した。これらのラマンスペクトルを図12に示す。ガラス相エタノール $-d_1$ では $2800 \sim 3000\text{ cm}^{-1}$ の波数領域に CH_2 、 CH_3 伸縮の非常に強大なバンドが現れるため、 D_2 の Q_1 バンドを観測することはできなかった。重水素置換したエタノールのうちではエタノール $-d_1$ についてのみ、ガラス相と結晶相とで捕捉水素分子の収量を比較したが、CCO 対称伸縮バンドの強度を同じと仮定するかぎり、明かな違いは見られなかった(表 8)。

結晶相エタノール中に捕捉された水素分子のオルト水素濃度 c_o をさまざまな温度で測定した結果が図 13 である。図中の白丸は脱気していない試料、黒四角は試料中に不純物として溶けている酸素の影響を取り除くために脱気した試料をそれぞれ表している。脱気した試料の c_o の値には非常にばらつきが大きい、これはラマンスペクトルのノイズが大きかったことに起因するものである。図 13 中に実線で示されているのはオルト濃度の熱平衡値

$$\rho_o = \frac{g_I^o}{Z} \sum_{J=1,3,\dots} (2J+1) \exp(E_J/kT) \quad (8)$$

である。ここで

$$Z = g_I^p \sum_{J=0,2,\dots} + g_I^o \sum_{J=1,3,\dots} \quad (9)$$

であり、 g_I は核の縮重度、すなわちパラ水素については $g_I^p = 1$ 、オルト水素については $g_I^o = 3$ である。 E_J は

$$E_J = B \times J(J+1) \quad (10)$$

で近似される水素分子の回転エネルギーである。脱気しない試料の c_0 の値は熱平衡値 ρ_0 と矛盾しないという程度であるが、脱気した試料の場合には ρ_0 とよりよく一致している。

4.4 照射によるエタノール分子内、分子間振動の変化

4.4.1 CCl_4 を含むガラス相エタノール

CCl_4 は効率的な電子捕獲剤であり、10 mol% という濃度は溶媒和電子を完全に除去するのに十分な濃度である。77 K で γ 線照射されたガラス相エタノール中では、反応 (11) にしたがって $\cdot\text{CCl}_3$ ラジカルを生成する¹⁾。



CCl_4 を含んだガラス相エタノールを γ 線照射した場合に OH 伸縮振動バンドと同じ波数領域にバックグラウンドとして現れる幅の広いバンドは、ニートなガラス相および結晶相エタノールを照射した際には見られないものであり、 $\cdot\text{CCl}_3$ ラジカルからの蛍光ではないかと推測される。電子捕獲材を含んだガラス相での、 γ 線照射による OH 伸縮バンドの強度減少は、次のように説明される。

ガラス相では照射によって生成した $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}^+$ カチオンの多くが同時に生成した電子と再結合 (geminate recombination) するのであるが、電子捕獲材を含んだガラス相では mobile electron のほぼすべてが CCl_4 によって食われてしまうために、カチオンのほとんどが電子との再結合を逃れ、中性のエタノール分子と反応して $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}\cdot$ ラジカルを生じることになる。



このラジカルの生成にともなう OH 結合の切断によって、照射による OH 伸縮バンドの強度の減少は説明される。また照射後の OH 伸縮バンドの変形には $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}^+$ や $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_2^+$

といったカチオンからの寄与も含まれていると考えられる。このようなOH結合の強さの変化は、分子間の水素結合の強さにも影響を与えるであろう。照射によるOH伸縮バンドの変化の一部は、反応(11)によって生じた Cl^- イオンに弱く結合しているOH基にも起因しているであろう。

Barnes and Hallam²⁰⁾によれば、 $1240 \sim 1340 \text{ cm}^{-1}$ の波数領域に現れているバンドは CH_2 , CH_3 rocking と混成した OH bending に帰属されている。 γ 線照射された固相エタノール中では CH_3CHOH ラジカルが多く生成することが、ESRによる測定から知られている²⁴⁾。 $1240 \sim 1340 \text{ cm}^{-1}$ に現れるバンドの強度の照射による増加は、エタノール分子が CH_3CHOH ラジカルに変形することによって、 CH_2 rocking モードと OH bending モードとの混成が弱まったためではないかと推測されるが、本研究で得られた実験結果はこれを直接裏付けるものではない。

エタノールに含まれた電子捕獲材 CCl_4 のラマンスペクトルは、226, 319, 459, 766 および 794 cm^{-1} の5つのバンドより成っている。これらはそれぞれ CCl_4 の ν_2 , ν_4 , ν_1 , ν_3' および ν_3'' モードに帰属されている²¹⁾。 γ 線照射後にはこれらのバンドの強度は弱まり、同時に新しいバンドが264, 368, 482, 586 および 669 cm^{-1} に現れる。この新しいバンドの強度はいずれも照射線量の増加にともなって増加する。このうち264, 368, 669 cm^{-1} バンドは、そのピーク波数がそれぞれクロロホルム(CCl_3H)の ν_6 (262 cm^{-1}), ν_3 (369 cm^{-1}), ν_2 (667 cm^{-1})に近いことから、 $\cdot\text{CCl}_3$ ラジカルによるバンドであろうと考えられる。 CCl_3H の ν_6 , ν_3 , ν_2 モードへのH-C-Cl deformation および C-H 伸縮の寄与は5%程度と見積られる²⁵⁾ので、 $\cdot\text{CCl}_3$ ラジカルのCl-C-Cl deformation および C-Cl 伸縮バンドの波数が CCl_3H のそれと近いと類推することは理にかなっている。また液相 CCl_4 では 587 cm^{-1} バンドが観測され $\nu_3' - \nu_2$ モードと同定されている²¹⁾が、液相の CCl_3H については 587 cm^{-1} 近傍のバンドは報

告されていない。今回の実験では照射前には 587 cm^{-1} バンドに対応するバンドは観測されなかった。照射後、反応 (11) によって HCl または Cl^- イオンが生成することを考慮にいて、10 mol% の HCl を含むガラス相エタノールおよび (エタノール抜きの) HCl 氷のラマンスペクトルを測定した。その結果いずれの固体溶液についても $500 \sim 650\text{ cm}^{-1}$ の波数領域にラマンバンドは観測されなかった。この 587 cm^{-1} バンドは、 CCl_4 の放射線生成物に由来するバンドではなく、ニートなガラス相でも観測された捕捉水素分子の $S_0(1)$ バンドであると結論される。

水やアルコールの OH 基と Cl 原子あるいは Cl^- イオンとの間には水素結合が形成されることが予測されるが、 CCl_4 を含むガラス相エタノールでは、水素結合伸縮振動が現れる $250 \sim 300\text{ cm}^{-1}$ 付近に CCl_4 (および $\cdot\text{CCl}_3$) の振動バンドが幾つも現れるために、水素結合の照射による変化についての知見は得られなかった。ただし $n > 8$ の LiCl / エタノール固体溶液の水素結合伸縮振動バンドが電解質濃度の影響をあまり受けなかった (3.4.2 項) ことを考えれば、たとえ照射によって生じた Cl^- イオンとエタノールの OH 基との間に新たな水素結合が生じたとしても、ラマン分光ではこれを観測しにくいであろうと予測される。

4.4.2 結晶相エタノール

結晶相エタノールの構造は X 線回折によって決定されている¹⁴⁾。それによれば単位格子は四つのエタノール分子から成り、そのうちの二つずつが等価な配置を取っている。OH 基に着目すれば、単位格子内には O-H...O 距離の異なる二種類の OH 基 (2.716 および 2.730 \AA) が存在する。互いに水素結合している OH 基の伸縮バンドのピーク波数は O-H...O 距離によって決まり、上記の二種類の O-H...O 距離は OH 伸縮バンドの波数に約 75 cm^{-1} の差を生じる²⁶⁾。結晶相エタノールで 3144 および 3260 cm^{-1} に観測された OH 伸縮バンドは、このことから、それぞれ 2.716 および 2.730 \AA の O-H...O 距離の OH 基に対応すると結論される。

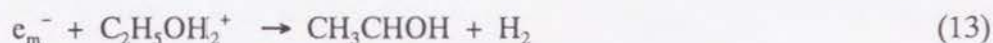
ガラス相の polarized および depolarized バンドと波数を比較して、各々が A' と A'' の対称性に対応すると考えられる。 3229 cm^{-1} に見られる小さいバンドは、結晶相の配置の乱れに起因する $\text{O}\cdots\text{O}$ 距離の分布によるものであろう。

γ 線照射後の 3144 cm^{-1} バンド強度の増加と 3260 cm^{-1} バンド強度の減少には、部分的には電子捕獲剤を含んだガラス相と同じく $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}\cdot$ ラジカル、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}^+$ 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_2^+$ イオンからの寄与があると考えられる。けれども照射後の試料の色から、結晶相エタノールに電子がほとんど捕捉されないことは明かであるから、照射によって生成した mobile electron の多くは(電子捕獲材を含むガラス相の場合とは異なって) 親イオンと再結合すると考えられる。その結果、結晶相エタノール中では反応 (12) はそれほど効率的ではないであろう。結晶相エタノールでの OH 伸縮バンドの γ 線照射による変化は、むしろ照射にともなう分子間配置の変形によるものではないかと考えられる。

300 cm^{-1} 以下の波数領域に現れる、水素結合伸縮を含む分子間振動バンドの照射による著しい変形は、照射によって分子間の結合の様相が著しく変化したことを示し、上の推測を支持している。照射後に新たにこの波数領域に現れた個々のバンドの同定はここでは追求せず、これらのバンドの強度の総計が照射前の2倍に増加したということから、照射によって分子間相互作用が増大したと結論するにとどめる。この新たな分子間相互作用の担い手のひとつとしては、照射された固体中に安定に捕捉されている水素分子が挙げられる。

表 6 から明らかなように、 CH_3 rocking (1045 および 1057 cm^{-1})、CCO 反対称伸縮 (1092 cm^{-1})、OH bending (1279 cm^{-1})、 CH_2 rocking (1455 cm^{-1}) といった多くの分子内振動バンドの強度が γ 線照射によって増大している。これらのバンドはいずれも単一の振動ではなく、いくつかの振動の混成に帰属されている。結晶相エタノールでも照射によって CH_3CHOH ラジカルが生成し、その結果これらの振動の混成が弱まり、バンドの強度が増加しているのであ

ろうと今の段階では推測される。ニートな固相エタノール中では次の反応によっても CH_3CHOH ラジカルが生成するとされている。

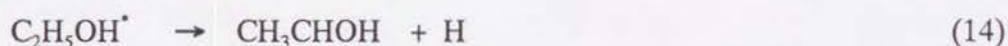


ここで e_m^- は mobile electron を表す。ニートな固相エタノールでは、電子捕獲材を含むエタノールとは異なり、この反応が効率的に進むであろう。結晶相エタノールにおける、照射による CH_2 、 CH_3 伸縮振動の著しい増加は、今の段階ではこのように説明される。電子捕獲材を含まないニートなガラス相エタノールを γ 線照射した場合にも CH_2 、 CH_3 rocking バンドが増大したという実験結果を得たが、これも上で述べた仮説を裏付けるものである。

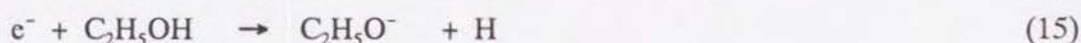
4.5 照射された固相エタノール中の捕捉水素分子

4.5.1 水素分子の生成機構

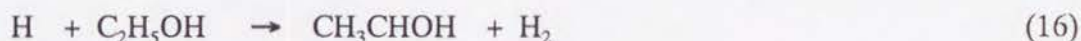
電子と水素ラジカルがエタノールのラジオリシスにおいて最終生成物として得られる気体水素の前駆体であることは広く認められている。液相エタノールのラジオリシスでは、水素ラジカルはエタノールの励起状態から直に生成される



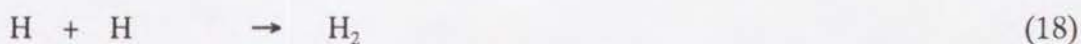
か、あるいは反応 (13), (15) によって電子から生成する。



この水素ラジカルがエタノールのアルキル基または水酸基から水素原子を引き抜く

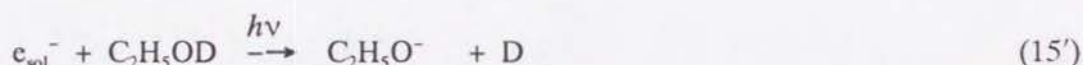


か、または 2 つの水素ラジカルが衝突する

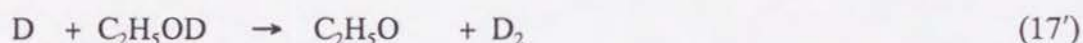
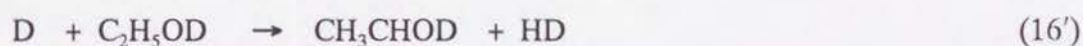


ことによって、気体水素分子が生成する。固相エタノールのラジオリシスにおいても、これらの反応によって捕捉水素分子が生成するものと考えられる。ただし固相での反応に関わる電子は mobile electron (e^-_m) または溶媒和電子 (e^-_{sol}) である。またエタノール分子からの水素原子引き抜きは、固相の場合には熱拡散よりもむしろトンネル反応によって起こるであろう。

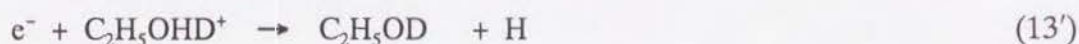
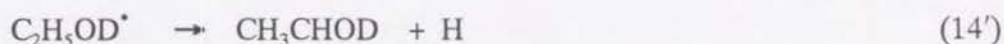
γ 線照射後の固相エタノール試料は濃紫色に着色しており、溶媒和電子の収量が大きいことを示している。試料がラマン分光測定のために 77 K で可視光にさらされると、溶媒和電子は光ブリーチされる。Fletcher and Freeman²⁷⁾ によれば、反応 (13) は未だ媒質に捕捉されていない電子でのみ起こり、光ブリーチの際には反応 (15) が起こるとされている。これに従えば、固相エタノール- d_1 のラジオリシスにおいては、照射された試料を光ブリーチすることによって D ラジカルが生じるはずである。



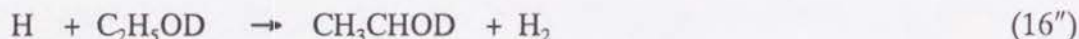
こうして生成した D ラジカルからは HD および / または D_2 が生成する。



エタノール- d_1 中に捕捉された D_2 の Q_1 バンドが実験上の困難のために観測されなかったので、 D_2 の生成を定量的に論じることはできないが、後に述べるエタノール- d_5 からの類推で D ラジカルの崩壊経路としてはおそらく (16') が支配的であろうと推測される。照射した固相エタノール- d_1 を融解した際に得られる気体 HD の収量は、融解に先立つ光ブリーチによって約 50 % 増加している²⁷⁾。試料融解の際に HD が生成する可能性も否定できないので、本研究における捕捉 HD 分子はその総収量の 1 / 3 以上が光ブリーチによって生成したものと推測される。固相エタノール- d_1 中に捕捉された H_2 の収量が多いということは、かなりの量の H ラジカルが γ 線照射中に暗闇で中間生成物として生じていることを示唆している。



この H ラジカルから捕捉 H_2 が生成される。

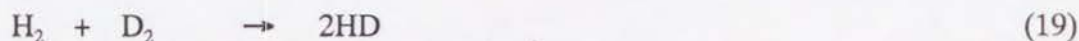


77 K における暗闇中の反応には無論反応 (15'), (16') および (17') も含まれているが、HD の収量が H_2 に較べて低いということは、暗闇中での中間生成物としての D ラジカルの収量が H ラジカルよりもはるかに低いことを示唆している。HD は暗闇中で H ラジカルからも生じる



が、こうして生じる HD の収量はやはり低いと推測される。すなわち不安定な中間生成物としての H ラジカルの崩壊経路はおもに反応 (16'') であろう。固相では液相と異なって、電子や H ラジカルといった前駆体が空間的に互いに離れて生成すると考えられるので、二つの H および / または D ラジカル間の衝突は捕捉水素分子の生成機構としては無視できる。

ここで注目すべきは、本研究で得られた捕捉水素分子の収量の同位体比 $Y_{\text{rel}}(\text{HD}) / Y_{\text{rel}}(\text{H}_2) = 0.46$ と、照射後光ブリーチした固相エタノール- d_1 を融解した際に得られる気体水素の G 値の同位体比 $G(\text{HD}) / G(\text{H}_2) = 1.48$ ²⁷⁾ とが、著しい不一致を見せていることである。この不一致は融解の際に HD が生成されと考えないかぎり説明が困難である。しかし例えば固体中に捕捉されていた H_2 と D_2 が融解の際に衝突して HD を生じる



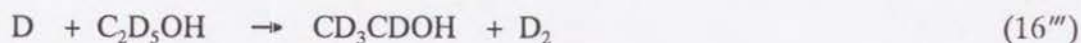
というような反応は、熱力学的にみても起こりそうにないものである。

固相エタノール- d_5 のラジオリシスでは、上に述べたのと同じような反応で捕捉 H_2 、HD および D_2 分子が生成する。その収量の同位体比 $Y_{\text{rel}}(\text{HD}) / Y_{\text{rel}}(\text{D}_2) = 2.8$ を、固相エタノール- d_1 での対応する捕捉水素分子の同位体比 $Y_{\text{rel}}(\text{HD}) / Y_{\text{rel}}(\text{H}_2) = 0.46$ と比較すると、明らかな

H / D 同位体効果が見られる。これは固相エタノール- d_5 で生成する D_2 の収量が同位体効果がない場合よりも低いため、ここで見られる大きな H / D 同位体効果は 77 K では捕捉水素分子がトンネル過程によって生成しているということを裏付けている。固相エタノール- d_5 中では中間生成物としてかなりの量の D ラジカルが生じていると考えられる



が、 D_2 の収量が比較的低いということは、D ラジカルによるエタノールのアルキル基の D 原子のトンネル引き抜き反応



の効率が低く、D ラジカルの大多数は水酸基の H 原子を引き抜いて崩壊する



であろうことを示唆している。同様に、暗闇中および光ブリーチによって生じた H ラジカルもまた、水酸基の H 原子を引き抜いて崩壊



し、アルキル基からの D 原子引き抜き



の効率は低いものと推測される。固相エタノール- d_5 中の捕捉 H_2 分子の収量が HD と比較して低いということは、中間生成物として生じる H ラジカルの量が D ラジカルよりも少ないことを意味している。

以上で得られた結果をもとにして、重水素置換していない固相エタノール中での捕捉 H_2 分子の生成機構を論ずれば、次のようになる。

γ 線照射によって暗闇中でおもにアルキル基の H 原子が解離し、不安定な中間生成物としての H ラジカルを生じる (反応 (14))。この H ラジカルの大多数はアルキル基の H 原子を引

き抜いて (反応 (16)) 捕捉 H_2 分子を生成する。照射された試料が可視光にさらされた場合には、溶媒和電子が光ブリーチされて水酸基部位から H ラジカルを生じ (反応 (15))、そのほとんどが反応 (16) によって捕捉 H_2 分子を生成する。エタノール- d_6 中での捕捉 D_2 分子の生成機構についても同様の推論がなされる。

本研究ではエタノールおよびエタノール- d_1 について、結晶相とガラス相での捕捉水素分子の収量を比較した (表 7 および 8) が、明かな差は見られなかった。この結果は、照射された試料の融解後に得られた気体水素の収量が結晶相とガラス相とで大きく異なっていたメタノールの場合とは対照的である²⁸⁾。メタノールの場合には C-O 骨格の結合が γ 線照射によって容易に切断され、その結果、規則的な配列をもつ結晶相では H_2 生成の競争過程である CH_4 や H_2O の生成が効率的に起こるとされる。本研究で得られた結果は、エタノールの C-C-O 結合が γ 線照射によってほとんど切断されないことを示唆しているが、同時に CCO 伸縮ラマンバンドの強度が照射の前後で不変であるとした本研究での大前提を支持する傍証にもなっている。

4.5.2 水素分子のトラップ

固相エタノール中の捕捉水素分子のラマンバンドのピーク波数、半値幅などの特徴から、水素分子が捕捉されているサイトについての情報を得ることができる。結晶相エタノール中に捕捉された水素分子 H_2 の Q_1 および S_0 バンドのピーク波数は、気体水素のそれとほぼ同じである。このことは結晶相に捕捉された水素分子の伸縮・回転運動が気体水素と同様、周囲からの擾乱をほとんど受けていないことを意味している。ガラス相では、これとは対照的に、捕捉水素分子のピーク波数は気体水素と較べて 15 cm^{-1} ほど低波数側にシフトしており、ガラス相中に捕捉された水素分子の運動が周囲のエタノール分子などとの相互作用によって抑制されていることを示唆している。このことは、水素分子のトラップの大きさの観点から解釈できる。すなわち、ガラス相での水素分子のトラップが平均すれば結晶相よりも小さいためであろう。ガラ

ス相エタノールの密度は 77 K で 0.918 g cm^{-3} と、結晶相エタノールの密度 (87 K で 1.025 g cm^{-3} ¹⁴⁾) よりも小さいため interstitial なサイトの平均的な大きさはガラス相の方が大きいと考えられるが、ガラス相の interstitial なサイトの大きさにはばらつきが大きいと考えられるが、ガラス相では水素分子が選択的に小さいサイトに捕捉されていると考えれば上に述べた解釈と矛盾しない。

4.5.3 水素分子のオルト / パラ比

図 13 に示されたように、脱気した試料のオルト水素濃度が熱平衡値 ρ_0 と比較的よく一致しているということは、測定温度にともなって捕捉水素分子にオルト \leftrightarrow パラ変換が起こっていることを意味している。すなわち観測されたオルト水素濃度は単に測定温度における平衡値を反映しているだけで、 γ 線照射による水素分子生成の際にオルトまたはパラ水素が生成しやすいなどという傾向はないと結論される。孤立した水素分子ではオルト・パラ間の遷移は禁じられているが、常磁性種が近傍に存在する場合には、それが周囲に形成する局所的な磁場勾配がオルト \leftrightarrow パラ遷移を許容にする。脱気したエタノール中のオルト水素濃度の温度依存性が熱平衡値 ρ_0 とよい一致を見せたことから、この場合の常磁性種は、不純物の酸素やそれから照射によって生じるオゾンなどではなく、エタノール分子から照射によって生成したラジカル、イオンの類であろうと考えられる。例えば固相エタノール中での CH_3CHOH の G 値は約 6 ²⁴⁾ と極めて高く、照射後光ブリーチした試料を融解した場合に得られる気体水素の G 値 5.9 ³⁾ と同程度である。その他のラジカルやイオンも考慮に入れば、捕捉水素分子の近傍に必ずこれらの常磁性種が存在すると考えて差し支えない。ただし不純物酸素はエタノールのラジカルとは反応しないというのが定説であり、酸素の存在によってオルト \leftrightarrow パラ変換の効率が変わるということに対する説明は今のところ見出せない。さらなる議論のためにはより精密な温度依存性の測定が必要であるが、現在の実験装置ではこれ以上の精度を得ることは難しい。

5 エタノール固体溶液への γ 線照射効果^{h)}

5.1 エタノール固体溶液中での放射線生成種

純粋な氷、固相エタノールあるいは固相メタノールを77 K で γ 線照射した場合には、水素ラジカルは安定に捕捉されない⁵⁾。4 K 照射の場合には、固相エタノール中では水素ラジカルは捕捉されないが、氷中では捕捉水素原子 (H_2) による ESR 信号が観測される²⁹⁾。照射された固体を融解した場合の気体水素分子の G 値は、エタノールで 5.9³⁾、メタノールで 4.2²⁸⁾、氷で 0.10¹⁾ である。これらの実験結果から、77 K では固相メタノール中にも、固相エタノールの場合と同様に、水素分子が捕捉されていることが期待される。注目すべきは、エタノール / 水あるいはメタノール / 水の混合系の固体では、ニートな系とは対照的に、77 K でも水素ラジカルが捕捉される⁵⁾ ことである。捕捉水素原子の収量は、エタノール / 水混合系の場合には 0.2、メタノール / 水混合系では 0.3 という特定のアルコールのモル分率で最高となる。これらのモル分率はちょうどアルコールと水との混合の過剰エンタルピーの極小に対応し、水素原子がアルコールと水とのクラスレート中にのみ安定に捕捉されることを示唆している。

固相の LiCl 水溶液では、 γ 線照射によって生成した電子のトラップは、近傍に Cl^- が存在するような Li^+ の溶媒和殻、すなわち本論文で言うところの solvent-shared ion pair と関わっているのではないかと提案されている^{30, 31)}。このことから LiCl / エタノール溶液でも電子は solvent-shared ion pair の関わっているサイトに捕捉されるであろうと類推される。したがって電子のトラップの構造は LiCl の濃度の影響を受け、そのため LiCl / エタノール固体溶液中に捕捉されている溶媒和電子や水素ラジカル、水素分子の収量もまた LiCl 濃度とともに変化

^{h)} K. Ishioka and H. Hase, HYDROGEN MOLECULES TRAPPED IN IRRADIATED FROZEN BINARY MIXTURES OF ALCOHOL AND WATER, *Ann. Rep. Res. Reactor Inst. Kyoto Univ.* (1993) **26**, 51.

するであろうと期待される。

この章は、アルコール / 水混合固体溶液および LiCl / エタノール固体溶液中における捕捉水素分子の生成機構およびトラップの構造を明らかにすることを目的としている。エタノール / 水およびメタノール / 水混合系では、77 K で γ 線照射した様々なモル分率の固体溶液について、捕捉水素分子の収量をラマン分光測定から見積もり、同じ系での水素ラジカルの収量の濃度変化と比較してその生成機構やトラップの構造を議論する。また、77 K で γ 線照射した LiCl / エタノール固体溶液については、ラマン分光測定から見積もった捕捉水素分子の収量の電解質濃度変化を、ESR測定によって評価したその前駆体である溶媒和電子、水素ラジカルの収量の濃度変化と比較して、捕捉水素分子の生成機構やトラップの構造を議論する。

5.2 試料

試料の作製にあたって、エタノール、水、メタノールはすべて試薬級のものを精製することなく用いた。また LiCl を溶かした固体溶液の作製には無水の LiCl を精製することなく用いた。ラマン分光用の試料はいずれも常温の溶液を液体窒素温度に冷やした真鍮製の試料皿の上に滴下し、急冷することによって作製した。また ESR 測定用の $\text{LiCl} \cdot n \text{ EtOH}$ 固体溶液試料は直径 3 mm のガラスチューブ管に入れた溶液を液体窒素温度に急冷することによって作成した。アルコールと水の混合系では、アルコールのモル分率によって濃度を表している。固体溶液中の電解質の濃度を $\text{LiCl} \cdot n \text{ EtOH}$ のように表しているのは前章と同様である。

γ 線による照射には京都大学原子炉実験所の ^{60}Co 線源を用いた。照射はつねに試料を液体窒素の中に浸して 77 K で行った。線量率はつねに 40 kGy/h であり、線量はラマン散乱測定用の試料については 100 ~ 1600 kGy、ESR 測定用の $\text{LiCl} \cdot n \text{ EtOH}$ 固体溶液試料については 20 ~ 40 kGy であった。 $\text{LiCl} \cdot n \text{ EtOH}$ 固体溶液試料中の溶媒和電子および水素ラジカルの収

量を見積もるための ESR 測定は、Varian E9 を用いて 77 K で行った。

5.3 実験結果

5.3.1 エタノール / 水混合固体溶液

エタノールと水の混合溶液を 77 K で γ 線照射すると、エタノールのモル分率 1.0 ~ 0.2 の範囲では捕捉水素分子のラマンバンドが観測された。そのうち Q_1 振動バンドを図 14 に示す。 Q_1 バンドの形は、エタノールのモル分率 1.0 ~ 0.5 の範囲ではほとんど変化しなかったが、0.2 では著しい変形を見せた。エタノールのモル分率が 0 の場合、すなわち純粋な氷を照射した場合には、水素分子によるラマンバンドは観測されなかった。観測されたラマンバンドのピーク波数および半値幅を表 9 に示す。5 K で分光測定した場合にも Q_1 バンドのピーク波数はほとんど変化せず、半値幅はいくらか狭くなっただけであった。混合固体溶液中に捕捉された水素分子の相対収量は、次式で求めた水素分子の Q_1 バンドの強度 Y_{rel} から見積もった。

$$Y_{rel} = I(Q_1) / I(CCO) \cdot f \quad (20)$$

ここで $I(Q_1)$ と $I(CCO)$ は式 (5) におけると同じく捕捉水素分子の Q_1 バンドと CCO 対称伸縮振動バンドの強度を表している。 f は混合固体溶液中のエタノールのモル分率である。図 15 にはこうして見積もられた捕捉水素分子のモル分率に対する依存性がプロットされている。図 16 には捕捉水素分子の線量対収量曲線を示す。照射線量が約 1000 kGy 以下では、捕捉水素分子の収量は線量に比例しているが、それ以上の線量では飽和が見られる。

捕捉水素分子の回転ラマンバンドもまた照射されたエタノール / 水混合固体溶液中で観測された。そのピーク波数、半値幅および帰属を表 10 に列挙する。 $S_0(0)$ バンドの形のモル分率依存性は、エタノールのモル分率 1 ~ 0.5 の領域では単一の成分からなり、0.2 では 2 つ以上の成分から構成されているという点で、 Q_1 バンドのそれとよく似ている。 $S_0(1)$ バンドの形は

このような明かなモル分率依存性を示さず、エタノールのモル分率0.2 では他のバンドと重なり合ってしまう。次式から計算した $S_0(0)$ および $S_0(1)$ バンドの相対強度もやはり、エタノールのモル分率の増大とともにほとんど直線的な増加を示した (図 17)。

$$Y'_{rel} = \left(\frac{I(S_0)}{I(CCO)} \right) / \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{S_0} f \quad (21)$$

ここで $(d\sigma/d\Omega)_{S_0}$ は $S_0(0)$ または $S_0(1)$ 遷移のラマン散乱の断面積である。

77 K で γ 線照射したメタノールと水との混合固体溶液中では、0~1 のどのメタノールのモル分率でも、捕捉水素分子によるラマンバンドは観測されなかった。

5.3.2 LiCl / エタノール固体溶液

77 K で約 1000 kGy まで γ 線照射した場合、稀薄な $\text{LiCl} \cdot n \text{ EtOH}$ 固体溶液 ($n \geq 9$) は溶媒和電子による濃紫色の着色を示したが、最も濃厚な $\text{LiCl} \cdot 5\text{EtOH}$ 固体溶液は照射後表面が銀色の金属光沢を示した。

図 18 には 77 K でのラマン分光から見積もった捕捉水素分子の相対収量および 77 K での ESR 信号の強度から式 (22) にしたがって評価した溶媒和電子の収量 (試料中のエタノールのモル当たり) を、LiCl 濃度についてプロットしてある。図中の縦軸はいずれもニートなガラス相エタノールにおける収量を 1 として規格化してある。

$$Y_{rel}(e^-_{sol}) = \frac{\Delta H_{pp} \cdot I}{G \cdot \rho} \cdot \frac{42.5 + 46n}{46n} \quad (22)$$

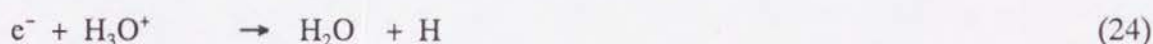
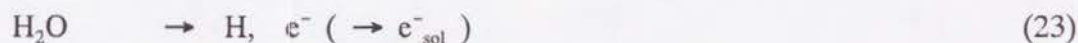
ここで ΔH_{pp} , I , G はそれぞれ溶媒和電子の ESR 信号 (一次微分形) の peak to peak 幅、高さ、ゲインを表す。 ρ は固体溶液の密度、 n は LiCl に対するエタノールのモル比である。溶媒和電子の ESR 信号としては、光ブリーチ前に測定された信号から光ブリーチ後の信号を差し引いたものを用いた。なお水素ラジカルによる ESR 信号は、測定されたどの電解質濃度で

も観測されることはなかった。

捕捉水素分子の Q_1 バンドのピーク波数は LiCl 濃度にほとんど影響されず、ほぼ 4137 cm^{-1} であった。そのバンド幅も、図 19 に示すように、LiCl 濃度の影響をほとんど受けなかった。また溶媒和電子による ESR 信号の幅 ΔH_{pp} にも LiCl 濃度にもなう系統的な変化は見られなかった。

5.4 エタノール/水混合系における捕捉水素分子

エタノールと水の混合系を 77 K で γ 線照射した場合の水素分子の生成機構としては、前章で述べた固相エタノールでの水素分子の生成反応に加えて、次のような反応によって生成した溶媒和電子、水素ラジカルからの寄与も考えられる。



エタノール/水混合固体溶液中の捕捉水素分子の収量がエタノールのモル分率に比例するという結果から、水素分子はエタノールの放射線分解のみから生じ、水からは生成しないと結論される。この結果は、照射された固相エタノールおよび氷を融解した後に得られる気体水素の G 値、 $5.9^{3)}$ と $0.1^{1)}$ からよく説明されるように思われるが、一方で同じエタノール/水混合固体溶液中に捕捉される水素ラジカルのモル分率依存性とは非常に対照的である。捕捉水素ラジカルの収量は 0.2 という特定のエタノールのモル分率で最大になるが、これは当該モル分率でエタノールと水とがクラスレートを形成し、そこに水素ラジカルが安定に捕捉されるためとされる⁵⁾。本研究で得られた結果から、エタノール/水混合固体溶液中での水素分子のトラップは水素ラジカルとはまったく異なることが予測される。

エタノールのモル分率 0.2 における捕捉水素分子のラマンバンドの分裂を見ると、水素分子

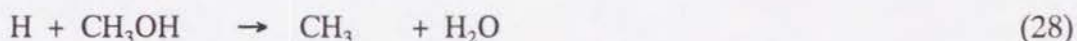
の振動・回転運動はクラスレート形成の影響をかなり受けていると考えられる。エタノール/水混合系の固体構造はすでに X 線回折および熱力学的解析によって明らかにされている³²⁾。それによれば、エタノールのモル分率が 0.1 以上では $6\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}\cdot 46\text{H}_2\text{O}$ から $8\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}\cdot 46\text{H}_2\text{O}$ の構成のクラスレート・ケージが形成され、エタノール分子はその内部で無秩序に配列している一方で、このモル分率の範囲ではヘキサゴナルな氷の領域は現れない。エタノール/水混合固体溶液中の捕捉水素分子はエタノールの放射線分解から生成すると考えられるので、特にエタノールのモル分率が 0.5 以上の固体溶液中では、バルクで無秩序なエタノールの環境中に捕捉されるものと期待される。捕捉水素分子のラマンバンドの形がモル分率 1.0 のガラス相エタノール中のそれと非常によく似ているという実験結果は、この予測を支持している。これに対してエタノールのモル分率が 0.2 になると、水素分子の近傍にクラスレートが存在する確率が無視できない。エタノールのモル分率 0.2 で初めて Q_1 バンドに現れた 4128 cm^{-1} ピークは、クラスレートの近傍に捕捉された水素分子によるバンドではないかと考えられる。気相水素の $Q_1(0)$ および $Q_1(1)$ バンドの波数 (それぞれ 4151 および 4143 cm^{-1}) と比較した場合に大きく低波数側にシフトしているということは、クラスレートの近傍のトラップがバルクのガラス相エタノール中よりも深いということを示唆している。 4122 cm^{-1} に小さな肩が観測されているが、これはクラスレートの近傍に捕捉された水素分子の $Q_1(1)$ バンドであり、 4128 cm^{-1} ピークは $Q_1(0)$ バンドであると考えられる。無秩序なエタノール分子の環境中に捕捉されている水素分子には回転による微細構造が現れず、クラスレートの近傍に捕捉された水素分子でのみ Q_1 バンドが分裂して観測されるというのは、ガラス相と結晶相のエタノール中に捕捉された水素分子場合と同様である。エタノールのモル分率 0.2 では $S_0(1)$ バンドが独立して観測されなかったため、 $4128, 4122\text{ cm}^{-1}$ バンドの強度を S_0 バンドの強度から得られたオルト水素濃度と直接比較して上に述べた同定が妥当かどうかを論ずることはできないが、モル分率 0.5 での

値から推測するかぎり大きな矛盾はないように思われる。なお測定温度が5 Kの場合にバンドの半値幅が狭くなったのは、振動準位の幅が温度低下にともなって狭くなったためであろう。

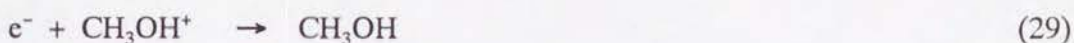
図 19に示すように、77 K で γ 線照射したメタノールと水との混合固体溶液では、どのモル分率でも捕捉水素分子のラマンバンドは観測されなかった。この結果は固相エタノールを照射後融解して得られる気体水素分子の G 値が 4.2 とかなり高い¹⁶⁾ ことと矛盾するよう思われる。しかし一般に G 値は線量 - 収量曲線の 200 Gy 以下の領域の傾きから算出するものであり、本研究で用いられた照射線量はその 1000 ないし 8000 倍にものぼる。固相エタノールおよびエタノール / 水混合固体溶液では、図 16 に示されたように、線量 - 収量曲線は約 1000 kGy まで直線的に増加するが、メタノール系ではこれとは事情が異なるのであろう。固相メタノールを 77 K で γ 線照射した場合に中間生成物として生じた水素原子の崩壊経路として、捕捉水素分子の形成



よりも他の競争過程、たとえば



の方が効率的であるとすれば、照射線量を重ねていった場合に線量 - 収量曲線は頭打ちになり、捕捉水素分子の収量は 1000 kGy 照射の場合でも観測にかからないほど小さいであろう。またいったん生成した電子について、geminate recombination



が無視できないとすれば、照射線量の増加にともなって電子の周囲のカチオンの濃度が増加するために、線量 - 収量曲線はやはり頭打ちになるであろう。このように、固相メタノールおよびメタノール / 水混合固体溶液での捕捉水素分子の収量が非常に低いことは、水素分子生成に対

する競争過程がエタノール系よりもはるかに効率的に起こることに起因すると考えられる。実際にメタノール分子の骨格切断 (28) に対応する反応が固相エタノール中でほとんど起こらないことは 4.5.1 に述べた通りであり、またエタノールとメタノールとでは結晶形がまったく異なることから、geminate recombination (29) の効率にもかなりの差があることが期待される。

5.5 LiCl/エタノール固体溶液中の捕捉水素分子

LiCl \cdot n EtOH 固体溶液中の溶媒和電子の ESR 信号の peak to peak 幅 ΔH_{pp} は LiCl 濃度にほとんど依存しなかった。この結果は、77K で γ 線照射された固相の LiCl 水溶液 (LiCl \cdot n H₂O) 中で、LiCl 濃度が $n \sim 7$ から $n \sim 2.8$ に増加した場合に ΔH_{pp} の値が 16 G から 22 G に増加したという実験結果³¹⁾ と対照的である。この ΔH_{pp} の濃度依存性は、溶媒和電子とそれを囲む Cl 原子核との hyperfine 相互作用によるものと解釈される。中性子回折の結果も考慮にいれて、固相 LiCl 水溶液中の溶媒和電子のトラップは Cl⁻ が近傍にあるような Li⁺ の溶媒和殻、すなわち solvent-shared ion pair に関わっていると推測されている。これに対してエタノール固体溶液中の溶媒和電子の ΔH_{pp} が LiCl 濃度の影響をあまり受けていないという結果は、この系では多くの電子がバルクなエタノール環境中に捕捉されていることを示唆している。固相エタノール中に捕捉される溶媒和電子の収量は氷中の約1000 倍であることからこのことは充分予測できる。しかし一方で、溶媒和電子の収量が LiCl 濃度の増加に伴って変化するという実験結果は、イオンの影響を陽に受けるような種類の溶媒和電子トラップも同時に存在していることを意味している。

溶媒和電子の収量の濃度変化は、おもにそのトラップ数の濃度変化に帰することができる。 $n > 30$ の稀薄な濃度領域では、電解質イオンは溶媒同士の「バルクな」水素結合を切断する役割を果たす。溶媒和電子収量の濃度変化を見る限りでは、水素結合が切断された後には溶媒和電

子を捕捉するのに適したサイトが生成すると考えられる。このようなサイトはエタノール分子のみに囲まれ、イオンとは直接結合していないはずであるから、イオンの存在によって形成されたバルクなエタノールのトラップと呼ぶことができる。LiCl濃度が増大するにつれて、個々のイオンの周りの「孤立した」溶媒和殻に加えて、次第にsolvent-shared ion pair が形成されるようになる。 $30 > n > 15$ の濃度領域での溶媒和電子収量の減少は、上に述べた「バルクな」トラップの数が solvent-shared ion pair の形成によって減少したためと考えられる。固相のLiCl 水溶液からの類推により、濃厚なエタノール溶液中では電子は solvent-shared ion pair の近傍のサイトに捕捉されることが期待される。このようなサイトに捕捉された電子と周囲のイオンとの相互作用は無視できないであろう。 $15 > n > 8$ の濃度領域の溶媒和電子収量の増加は、このような solvent-shared ion pair がらみのトラップ数の増加を反映しているものと推測される。

$n \leq 8$ の固体溶液では、溶媒和電子の収量は LiCl 濃度増加とともに著しく減少する。照射された LiCl \cdot 5EtOH 固体溶液の表面が銀色の金属光沢を呈したことを考慮に入れると、この濃度領域では放射線照射によって生成した電子のごく近傍に Li⁺ イオンが存在して、還元反応

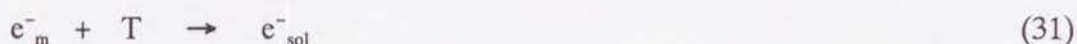


が起こる確率が高くなったためと考えられる。その一方で、 $n \sim 8$ というモル比は 3.4.1 項で論じたように、ちょうどイオンを介したエタノール分子の規則的な長距離秩序の形成の起こる「臨界的な」値である。このことから $n \leq 8$ での溶媒和電子収量の減少は、固体構造の劇的な変化にともなうバルクなエタノールの環境の減少、および/あるいは solvent-shared ion pair がらみのトラップ数の減少にも起因していると考えられる。

捕捉水素分子のラマン Q_1 バンドのピーク波数および半値幅は LiCl 濃度によらずほぼ一定であるので、水素分子は LiCl の影響をあまり受けないような構造のサイトに捕捉されている

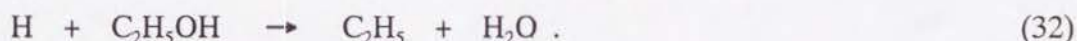
ものと推測される。 γ 線照射された固相エタノールでの水素分子の生成機構(4.5.1 項)を考慮に入れれば、そのようなサイトとしてはバルクなエタノールの環境中の、たとえばエタノールのアルキル基に囲まれたようなサイトが考えられる。

捕捉水素分子収量の濃度依存性を決定するのは、おもに(不安定な中間生成物としての)水素ラジカルの収量、および水素ラジカルによる水素原子引き抜き反応(16), (17)の効率の濃度変化である。電子からの水素ラジカルの生成(反応(15))は溶媒和電子の生成



と競合しているから、水素ラジカルの収量もまた LiCl 濃度とともに変化することが期待される。ここで T は電子のトラップである。その一方で、水素ラジカルおよび水素分子は溶媒和電子の光ブリーチによっても生成する。ラマン分光によって(光ブリーチ後に)測定された捕捉水素分子収量の濃度変化が溶媒和電子のそれとほぼ似たような傾向を示しているということは、水素ラジカルおよび水素分子のかなりの割合が溶媒和電子から光ブリーチによって生成したことを示しているのかもしれない。もしそうだとすれば、 $n \leq 8$ での水素分子収量が溶媒和電子よりも急激に減少しているのは、光ブリーチの際にも Li^+ イオンの還元反応(30)が起こっているためであろう。

水素ラジカルは $LiCl \cdot n EtOH$ 固体中ではどの濃度でも安定に捕捉されないので、いったい生成した後水素原子を引き抜いて水素分子を生成するか、または



のような経路で崩壊すると考えられる。 $LiCl \cdot n EtOH$ 固体のラマンスペクトル(3.3.3 項)から、アルキル基や水酸基の振動状態は LiCl 濃度によってかなり変化すると推測されるので、水素引き抜き反応(16), (17)の効率が LiCl 濃度とともに増減することは十分に考えられる。けれどもこの反応効率の濃度依存性を議論することは今の段階ではできない。

6 結論

1. 低温ラマン分光法を ガラス相エタノールおよび LiCl / エタノール固体溶液に適用することによって、その構造の濃度による変化を明らかにした。

(1) ガラス相エタノールの OH 伸縮のラマンバンドは、全対称な A' と非全対称な A'' という、対称性の異なる二つの OH 伸縮振動を反映して、偏光特性の異なる二つのバンドから成る。

(2) LiCl / エタノール固体溶液中では、電解質イオンがエタノールの OH 基同士のバルクな水素結合を切断し、より弱い結合をイオンと OH 基との間に形成して溶媒和殻をつくる。LiCl 濃度が増大するとともにますます多くの solvent-shared ion pair が形成される。モル比 $n \sim 8$ よりも濃厚な固体溶液中では、イオンを介したエタノール分子の規則的な長距離秩序が形成される。同様な長距離秩序の形成は濃厚な LiI / エタノールや LiCl / 水の固体溶液でも観測されたが、温度低下にともなう熱収縮によって規則的配列の対称性が低下するような特殊な構造を取っているのは LiCl / エタノール固体溶液のみである。

2. γ 線照射された固相アルコール系に低温ラマン分光法を適用し、放射線生成種やその生成反応を解明した。

(1) 電子捕獲剤を含有したガラス相のエタノールを 77 K で γ 線照射した場合には、 $C_2H_5OH^+$ カチオンと中性エタノール分子が反応して $C_2H_5O\cdot$ ラジカルが形成され、これを反映して OH 伸縮バンドの強度が変化した。結晶相のエタノールを 77 K で γ 線照射した場合の OH 伸縮バンドの強度変化には、これとは異なり、照射にともなう分子間振動の変化が大きな影響を与えている。

(2) エタノールを 77 K で γ 線照射した後に 77 K でラマン分光測定を行った場合、捕

捉水素分子の伸縮・回転振動のラマンバンドが観測された。

① 水素分子はおもに、放射線照射によってアルキル基から解離した水素ラジカルがアルキル基の水素原子を引き抜くことによって生成する。照射された試料を可視光にさらした場合には、溶媒和電子がブリーチされてエタノールの水酸基部位からさらに水素ラジカルを生じ、これがアルキル基の水素原子を引き抜いて水素分子を生成する。

② ガラス相エタノール中の水素分子のトラップは結晶相中よりも平均して小さく、その大きさにはばらつきが大きい。

③ 結晶相エタノール中に捕捉された水素分子のオルト / パラ比の温度変化はほぼ熱平衡と一致し、水素分子生成の初期条件に関する情報を全く保持していない。

3. エタノール / 水の混合溶液を 77 K で γ 線照射した場合には、捕捉水素分子はエタノール分子の放射線分解のみから生成し、水分子からの寄与は無視できる。ただしエタノールと水とのクラスレートが形成されるエタノールのモル分率 0.2 においては、多くの水素分子がクラスレートの近傍に捕捉され、その伸縮・回転運動が擾乱を受けている。

4. LiCl / エタノール固体溶液を 77 K で γ 線照射した場合には、水素ラジカルはどの濃度でも安定に捕捉されない。捕捉水素分子、溶媒和電子が生成し、バルクなエタノールの環境中に捕捉されている。溶媒和電子の収量の LiCl 濃度依存性は、固体構造の変化にともなうトラップ数の増減を反映している。非常に濃厚な固体溶液中では、電子が Li^+ イオンを還元して金属原子を生じる反応のために、溶媒和電子の収量が減少する。捕捉水素分子のかなりの部分は、溶媒和電子の光ブリーチから生成する。

謝辞

本論文の作成にあたり御指導いただきました京都大学原子炉実験所の長谷博友先生、前田豊先生に深く謝意を表します。また共同研究をしていただきました京都大学名誉教授の東村武信先生、大阪大学の小林雅通先生、京都大学原子炉実験所の小林慎江博士に心より感謝いたします。またラマンスペクトル解析用のソフト作成にあたって大阪大学の宮武陽子博士に特にお力添えいただいたことに感謝いたします。実験装置作成にあたって協力して下さった京都大学原子炉実験所工営のスタッフの方々、実験に参加して下さったスタンフォード大学のS. A. Yoshikawaおよびミシガン州立大学のA. Lujan両氏、および実験に協力していただいた京都大学原子炉実験所のスタッフの方々に深く感謝いたします。

参考文献

- 1) L. Kevan in "Actions Chimiques et Biologiques des Radiations", Treizième série. M. Haïssinsky, Ed., Masson & C^{ie} Éditeurs, Paris., 1969, pp. 57 - 117.
- 2) J. E. Willard in "Radiation Chemistry", I. Farhataziz. and M. A. J. Rodgers, Ed. VCH, F.R.G., 1987, pp. 385 - 434.
- 3) H. Johnsen, *J. Phys. Chem.*, **65**, 2144 (1961).
- 4) D. R. Smith and J. J. Pieroni, *Can. J. Chem.*, **45**, 2723 (1967).
- 5) H. Hase and L. Kevan, *J. Phys. Chem.*, **74**, 3355 (1970).
- 6) I. M. Strauss and M. C. R. Symons, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I.*, **73**, 1796 (1977).
- 7) I. M. Strauss and M. C. R. Symons, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I.*, **74**, 2146 (1978).
- 8) S. Yamauchi and H. Kanno, *Chem. Phys. Lett.*, **154**, 248 (1989).
- 9) S. Yamauchi and H. Kanno, *J. Phys. Chem.*, **94**, 6594 (1990).
- 10) H. G. M. Edwards, D. W. Farwell and A. Jones, *Spectrochimica Acta*, **45A**, 1165 (1989).
- 11) K. Ichikawa, Y. Kameda, T. Matsumoto and M. Misawa, *J. Phys. C: Solid State Phys.*, **17**, L725 (1984).

- 12) J. R. Newsome, G. W. Neilson and J. E. Enderby, *J. Phys. C: Solid State Phys.*, **13**, L923 (1980).
- 13) J. R. Scherer, M. K. Go and S. Kint, *J. Phys. Chem.*, **78**, 1304 (1974).
- 14) P. G. Jönsson, *Acta Cryst.*, **B32**, 232 (1976).
- 15) N. Abe and M. Ito, *J. Raman Spectrosc.*, **7**, 161 (1978).
- 16) J. Teplý and I. Janovský, *Int. J. Radiat. Phys. Chem.*, **1**, 119 (1969).
- 17) 市川恒樹、小山健一、近藤達、吉田宏、第36回放射線化学討論会講演要旨集、49 (1993)
- 18) I. F. Silvera, *Rev. Mod. Phys.*, **52**, 393 (1980).
- 19) S. X. Weng, J. Decker, B. H. Torrie and A. Anderson, *Indian J. Pure & Appl. Phys.*, **26**, 76 (1988).
- 20) A. J. Barnes and H. E. Hallam, *Trans. Farad. Soc.*, **66**, 1932 (1970).
- 21) J. P. Zietlow, F. F. Cleveland and A. G. Meister, *J. Chem. Phys.*, **18**, 1076 (1950).
- 22) 田中智津子、日本化学雑誌、**83**, 792 (1962).
- 23) B. P. Stoicheff, *Can. J. Phys.*, **35**, 730 (1957).
- 24) C. Chachaty and E. Hayon, *J. Chim. Phys.*, **61**, 1115 (1964).
- 25) N. B. Colthup, L. H. Daly and S. E. Wiberley, "Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy", 2nd edn. Academic Press, N.Y., 1975.
- 26) K. Nakamoto, M. Margoshes and R. E. Rundle, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 6480 (1955).
- 27) J. W. Fletcher and G. R. Freeman, *Can. J. Chem.*, **45**, 635 (1967).
- 28) J. Teplý, I. Janovský, A. Habersbergerová and L. Karasová, *Int. J. Radiat. Phys. Chem.*, **2**, 21 (1970).
- 29) H. S. Judeikis, J. M. Fluoronoy and S. Siegal, *J. Chem. Phys.*, **37**, 2272 (1962).
- 30) H. Hase, C. Hosokawa and T. Higashimura, *Radiat. Phys. Chem.*, **29**, 209 (1987).
- 31) H. Hase and H. Higashimura, *Radiat. Phys. Chem.* **30**, 157 (1987).
- 32) P. Boutron and J. Kaufmann, *J. Chem. Phys.* **68**, 5032 (1978).

表 1. 77 K におけるガラス相エタノールおよび $\text{LiCl} \cdot n\text{EtOH}$ 固体溶液の、OH 伸縮振動ラマンバンドのピーク波数 (ν_{max})、半値幅 (fwhm) およびその帰属。

n	ν_{max} (fwhm) (cm^{-1})	Intensity ^{a)}	Assignments
Glassy EtOH	3168 (89)	1.57	A'
	3275 (108)	0.98	A''
	3384 (89)	0.13	
30	3186 (111)	1.85	A'
	3300 (111)	1.11	A''
	3375 (25)	0.13	SSIP ^{b)}
	3400 (89)	0.16	
10	3210 (146)	2.02	A'
	3319 (111)	1.90	A''
	3377 (25)	0.36	SSIP
	3425 (89)	0.41	
8	3242 (110)	1.20	A'
	3292 (8)	0.22	
	3310 (10)	0.27	A''
	3325 (70)	0.67	
	3355 (10)	0.43	
	3378 (30)	0.68	SSIP
5	3295 (8)	0.81	
	3312 (10)	0.71	
	3358 (14)	1.28	
5 ^{c)}	3281 (7)	0.30	
	3298 (7)	0.38	
	3316 (5)	0.27	
	3349 (10)	0.34	
	3366 (10)	0.32	

^{a)} CCO対称伸縮振動バンドに対する相対強度。単位は任意。

^{b)} solvent-shared ion pair によるバンド。

^{c)} 5 Kで測定。

表 2. 77 K における様々な固体溶液のOH伸縮振動バンドのピーク波数 (ν_{\max}) および半値幅 (fwhm)。

Sample	ν_{\max} (fwhm) (cm^{-1})	Relative intensity ^{a)}
LiI•10EtOH	3260 (130)	0.66
	3371 (90)	0.89
	3433 (65)	0.20
LiI•7EtOH	3326 (35)	0.24
	3367 (35)	0.24
	3415 (6)	1.26
	3438 (6)	0.78
	3466 (15)	0.12
LiCl•4H ₂ O	3089 (36)	0.03
	3279 (171)	0.42
	3430 (151)	0.55
saturated LiCl/H ₂ O	3353 (13)	0.11
	3368 (13)	0.11
	3373 (265)	0.59
	3411 (9)	0.11
	3528 (8)	0.09
LiCl monohydrate	3349 (21)	0.18
	3365 (8)	0.32
	3381 (12)	0.42
	3469 (67)	0.05
	3529 (17)	0.02
LiCl•3MeOH	3324 (67)	0.28
	3393 (67)	0.72
saturated LiCl/MeOH	3329 (71)	0.25
	3396 (71)	0.75

^{a)} LiI•*n*EtOH固体溶液についてはCCO対称伸縮バンドに対する相対強度、その他の固体溶液についてはOH伸縮バンドの強度の総計を1.0としたときの相対強度で表す。

表 3. 77 K における、ガラス相エタノールおよびLiCl・*n*EtOH固体溶液の、水素結合伸縮振動ラマンバンドのピーク波数 (ν_{\max})、半値幅 (fwhm) およびその帰属。

<i>n</i>	ν_{\max} (fwhm) (cm^{-1})	Intensity ^{a)}	Assignments
EtOH	241 (19) 278 (34) 307 (20)	0.95 7.62 2.65	
30	218 (17) 240 (17) 277 (34) 305 (32)	0.85 1.06 7.16 3.96	SSIP ^{b)}
10	207 (31) 238 (27) 278 (31) 303 (27)	4.30 2.60 7.71 4.46	SSIP
8	197 (11) 212 (16) 267 (11) 282 (12) 314 (21)	8.30 5.48 1.88 9.59 3.60	SSIP
5	193 (11) 207 (18) 277 (11) 289 (11) 308 (14)	16.56 11.65 8.28 14.19 3.02	SSIP
5 ^{c)}	50 (7) 91 (8) 129 (7) 141 (8) 191 (10) 198 (13) 214 (10) 235 (8) 251 (8) 267 (6) 276 (13) 286 (13)	1.54 3.07 1.64 9.86 12.06 12.33 11.78 3.73 1.32 1.32 5.47 14.72	SSIP

^{a)} CCO対称伸縮振動バンドに対する相対強度。単位は任意。

^{b)} solvent-shared ion pair によるバンド。

^{c)} 5 K で測定。

表 4. 77 K における様々な固体溶液の分子間振動ラマンバンドのピーク波数(ν_{\max}) および半値幅 (fwhm)。

Sample	ν_{\max} (fwhm) (cm^{-1})	Relative intensity ^{a)}
LiI•10EtOH	205 (19)	0.010
	232 (23)	0.012
	280 (30)	0.047
	305 (23)	0.021
LiI•7EtOH	179 (10)	0.021
	219 (12)	0.132
	244 (10)	0.055
	267 (10)	0.021
	302 (14)	0.074
LiCl•4H ₂ O	213 (76)	0.83
	277 (35)	0.17
saturated LiCl/H ₂ O	148 (8)	0.15
	164 (8)	0.10
	184 (9)	0.13
	207 (16)	0.07
	230 (10)	0.07
	241 (10)	0.07
	266 (10)	0.15
	305 (20)	0.12
	350 (17)	0.16
LiCl monohydrate	132 (8)	
LiCl•3MeOH	205 (9)	0.09
	219 (14)	0.30
	237 (16)	0.22
	251 (13)	0.09
	266 (6)	0.22
	276 (12)	0.08
saturated LiCl/MeOH	218 (9)	0.17
	235 (16)	0.18
	251 (11)	0.08
	266 (8)	0.50
	280 (14)	0.08

^{a)} LiI•*n*EtOH 固体溶液については CCO 対称伸縮バンドに対する相対強度、その他の固体溶液については OH 伸縮バンドの強度の総計を 1.0 としたときの相対強度で表す。

表 5. 10 mol% CCl_4 を含むガラス相エタノールの 5 K におけるラマンバンドのピーク波数 (ν_{max})、半値幅 (fwhm) および 77 K でのガンマ線照射の前後での強度比。

ν_{max} (cm^{-1})	fwhm (cm^{-1})	Intensity ratio ^{a)} (after γ /before γ)	Assignments ^{b)}
226	12	0.63	$\text{CCl}_4 \nu_2$
264	17	— ^{c)}	$\bullet \text{CCl}_3 \nu_4$
285	20	0.45	EtOH hydrogen-bond stretching
319	13	0.89	$\text{CCl}_4 \nu_4$
368	14	—	$\bullet \text{CCl}_3 \nu_2$
433	11	1.1	EtOH CCO bending
459	10	0.86	$\text{CCl}_4 \nu_1$
482	14	—	$\bullet \text{CCl}_3$
586	23	—	$\text{H}_2 \text{S}_0(1)$
669	8	—	$\bullet \text{CCl}_3 \nu_1$
766	25	1.1	$\text{CCl}_4 \nu_3'$
794	17	0.72	$\text{CCl}_4 \nu_3''$
884	17	1.0	EtOH CCO sym. stretching
1053	17	1.1	EtOH CH_3 rocking + OH bending
1099	23	0.92	EtOH CCO assym. stretching
1279	20	1.3	EtOH OH bending + CH_2 , CH_3 rocking
1460	25	1.0	EtOH CH_2 rocking + OH bending
1489	21	1.3	EtOH CH_2 deformation
2800 ~ 3000		1.1	EtOH CH_2 , CH_3 stretching
3161	99	0.81	EtOH OH stretching
3271	113		

^{a)} CCO 伸縮振動バンドの強度がガンマ線照射の前後で変わらないものと仮定した。

^{b)} バンドの帰属については文献 19, 20 および 21 を参照した。

^{c)} 横線は照射後新たに現れたバンドを表す。

表 6. 結晶相エタノールの 5 K におけるラマンバンドのピーク波数 (ν_{\max})、半値幅 (fwhm) および 77 K でのガンマ線照射の前後での強度比。

ν_{\max} (cm^{-1})	fwhm (cm^{-1})	Intensity ratio ^{a)} (after γ /before γ)	Assignments ^{b)}
31	10	2.0	
56	10	0.72	Libration or torsion
66	10	6.1	Translation
76	10	1.5	Libration
89	10	1.5	Translation
102	10	1.0	Translation
120	10	0.40	Libration
126	10	1.4	Libration
137	10	3.5	Translation
232	10	1.6	
250	8	1.3	
268	9	1.3	
294	8	1.3	Hydrogen-bond stretching
882	6	1.0	CCO sym. stretching
891	6		
1045	6	1.2	CH ₃ rocking + OH bending
1057	6		
1092	21	1.3	CCO assym. stretching
1279	13	1.3	OH bending + CH ₂ , CH ₃ rocking
1455	13	2.1	CH ₂ rocking + OH bending
1475	7		
1487	6	1.1	CH ₂ deformation
2800 ~ 3000		2.2	CH ₂ , CH ₃ stretching
3144	33	1.2	
3233	22	0.70	OH stretching
3260	20	0.66	

^{a)} CCO 伸縮振動バンドの強度がガンマ線照射の前後で変わらないものと仮定した。

^{b)} バンドの帰属については文献 18, 19 および 21 を参照した。

表 7. 77 K でガンマ線照射された固相エタノール中に捕捉された水素分子のラマンバンドのピーク波数 (ν_{\max})、半値幅 (fwhm)、帰属およびその相対収量 (Y_{rel})。

Sample	ν_{\max} (cm^{-1})	fwhm (cm^{-1})	Y_{rel} ^{a)}	Assignment
Crystalline EtOH	4159.7 ± 2.5	6.4 ± 2.5	0.101 ± 0.05	$Q_1(0)$
	4152.0 ± 3.5	7.6 ± 2.9	0.172 ± 0.047	$Q_1(1)$
	4143.9 ± 4.3	29.9 ± 6.2	0.133 ± 0.054	Q_1
	590.2 ± 1.3	11.2 ± 2.3		$S_0(1)$
	355.8 ± 0.3	15.0 ± 6.4		$S_0(0)$
Glassy EtOH	4149.8 ± 4.3	9.5 ± 0.5	0.035 ± 0.032	
	4136.2 ± 1.4	16.4 ± 3.4	0.332 ± 0.065	Q_1
	4129.0	9.0	0.100	
	589.5 ± 0.5	11.5 ± 2.7		$S_0(1)$
	340.9 ± 0.8	11.3 ± 1.5		$S_0(0)$

^{a)} 本文を参照。単位は任意。

表 8. 77 K でガンマ線照射された重水素置換された固相エタノール中で観測された水素分子の Q_1 ラマンバンドのピーク波数 (ν_{\max})、半値幅 (fwhm)、帰属およびその相対収量 (Y_{rel})。

Sample	ν_{\max} (cm^{-1})	fwhm (cm^{-1})	Y_{rel} ^{a)}	Assignment
Glassy EtOH- d_1	4159.7 ± 2.1	20.6 ± 4.6	0.288 ± 0.141	H_2, Q_1
	3607.7 ± 0.6	10.0 ± 3.8	0.133 ± 0.047	HD, Q_1
Crystalline EtOH- d_1	4147.2	10.0	0.174	$\text{H}_2, Q_1(0)$
	4135.0	8.0	0.133	$\text{H}_2, Q_1(1)$
	3630.4	15.4	0.103	HD, Q_1
Glassy EtOH- d_5	4135.9 ± 0.5	21.2 ± 3.8	0.118 ± 0.055	H_2, Q_1
	3610.3 ± 1.7	14.6 ± 2.4	0.435 ± 0.194	HD, Q_1
	2975.7 ± 1.0	10.7 ± 2.5	0.157 ± 0.029	D_2, Q_1
Glassy EtOH- d_6	2973.5 ± 0.7	15.3 ± 3.3	0.614 ± 0.118	D_2, Q_1

^{a)} 本文を参照。単位は任意。

表 9. 77 K でガンマ線照射されたエタノール/水混合固体溶液中で観測された水素分子の Q_1 ラマンバンドのピーク波数 (ν_{\max})、半値幅 (fwhm) およびその相対収量 (Y'_{rel})。照射線量は約 1600 kGy。

Molar fraction of EtOH	ν_{\max} (cm^{-1})	fwhm (cm^{-1})	Y'_{rel} ^{a)}	Assignment ^{b)}
1.0	4136	17	6.2	Q_1
0.7	4136	18	5.3	Q_1
0.5	4136	20	4.3	Q_1
0.2	4139	25	0.83	Q_1
	4128	9	0.37	$Q_1(0)$ / Clathrates
	4122	4	0.09	$Q_1(1)$ / Clathrates

a) 本文を参照。単位は任意。

b) バンドの帰属については本文を参照。

表 10. 77 Kでガンマ線照射されたエタノール/水混合固体溶液中で観測された水素分子の S_0 ラマンバンドのピーク波数 (ν_{\max})、半値幅 (fwhm) およびその相対収量(Y'_{rel})。照射線量は約 1000 kGy。

Molar fraction of EtOH	ν_{\max} (cm^{-1})	fwhm (cm^{-1})	Y'_{rel} ^{a)}	Assignment
1.0	590	9	6.9	$S_0(1)$
	340	12	7.8	$S_0(0)$
0.7	587	9	4.9	$S_0(1)$
	340	13	6.2	$S_0(0)$
0.5	584	8	1.6	$S_0(1)$
	340	13	5.2	$S_0(0)$
0.2	364	8	1.6	$S_0(0)$ / Clathrates
	354	12	2.3	$S_0(0)$
0.1	367	10	0.57	$S_0(0)$ / Clathrates

^{a)} 本文を参照。単位は任意。

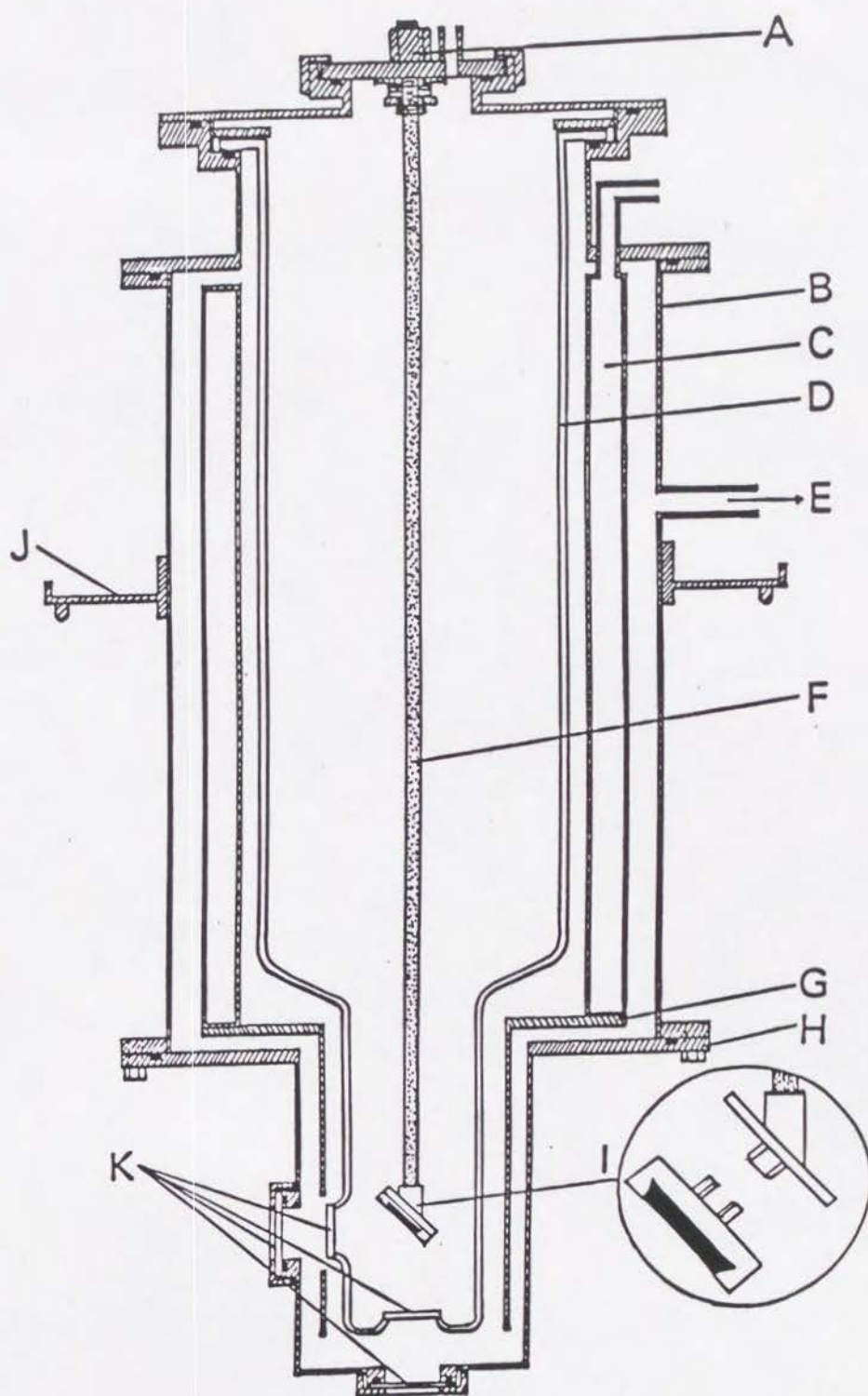


図 1. クライオスタットの断面図。A - グラスファイバー製試料ホルダーの長さや試料面の向きを調整するナット；B - 直径 15.5 cm のステンレス製円筒；C - ステンレス製液体窒素溜め；D - 直径 9.6 cm の石英製液体ヘリウム容器；E - 真空ポンプへの接続ポート；F - グラスファイバー製試料ホルダー；G - 銅製熱放射シールド；H - 取外し可能なフランジ；I - 真鍮製試料皿とホルダー；J - クライオスタット全体を支えるためのフランジ；K - スプラジル石英製の光学窓。

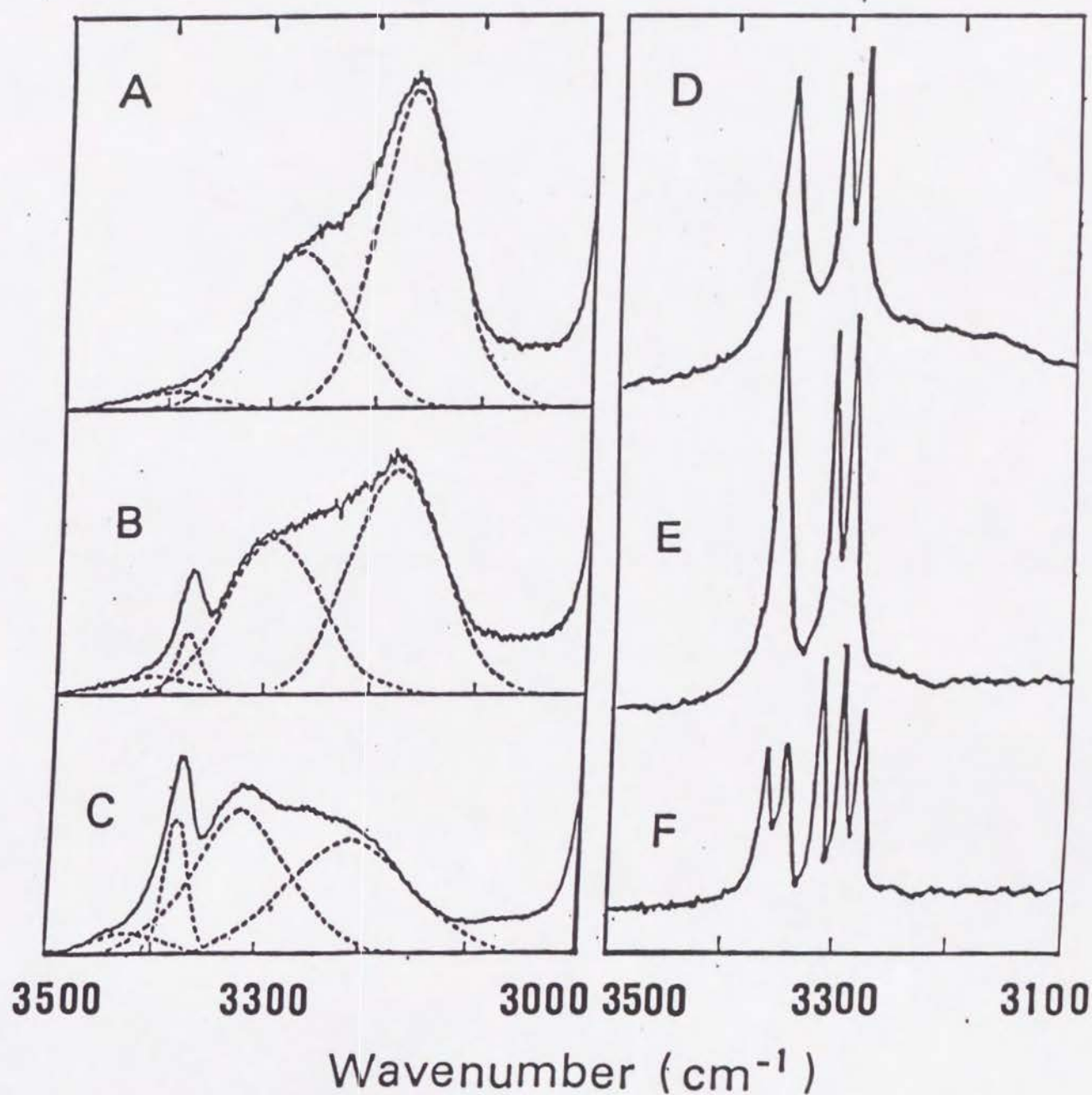


図 2. ガラス相エタノール(A), $\text{LiCl} \cdot 30\text{EtOH}$ (B), $\text{LiCl} \cdot 10\text{EtOH}$ (C), $\text{LiCl} \cdot 8\text{EtOH}$ (D), $\text{LiCl} \cdot 5\text{EtOH}$ (E) の、77 K における OH 伸縮振動のラマンスペクトル、および $\text{LiCl} \cdot 5\text{EtOH}$ の 5 K における OH 伸縮振動のラマンスペクトル (F)。 (A) ~ (C) における点線はガウシアンバンドへの分解を示す。

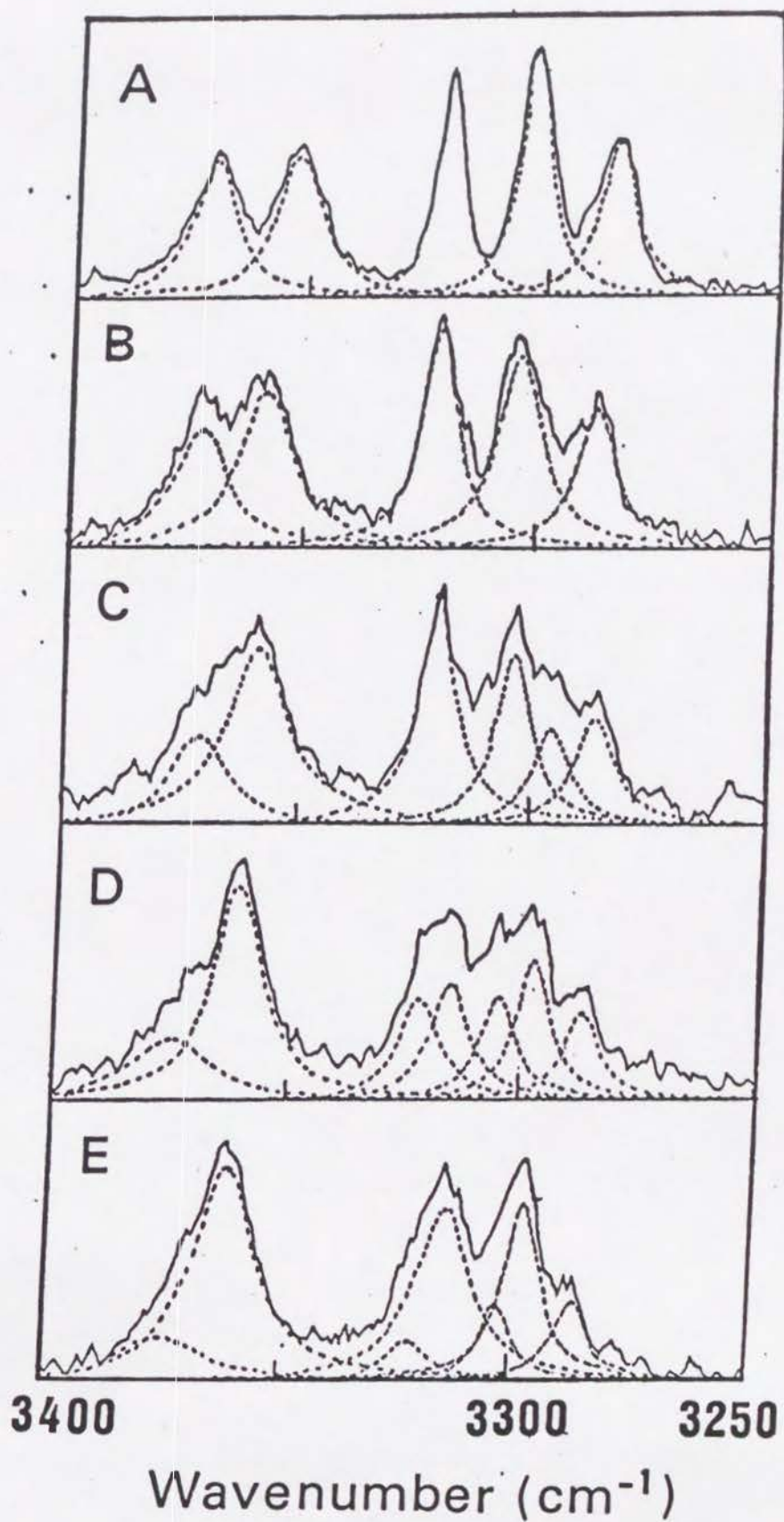


図 3. $\text{LiCl} \cdot 5\text{EtOH}$ の、5 K (A), 62 K (B), 65 K (C), 74 K (D) および 77 K (E) における OH 伸縮振動のラマンスペクトル。点線はローレンツアンバンドへの分解を示す。

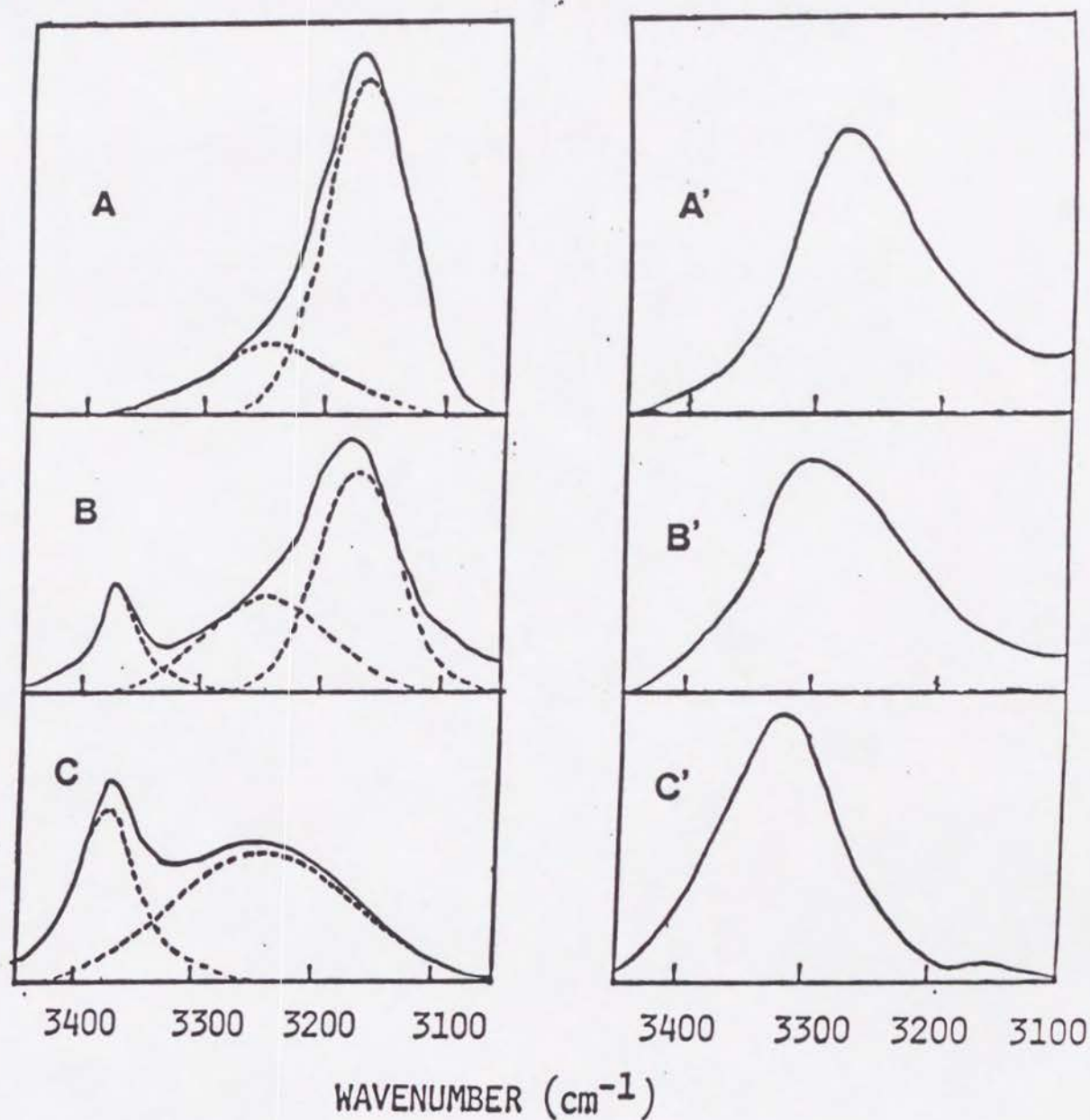


図 4. 77 K におけるガラス相エタノール (A), $\text{LiCl} \cdot 30\text{EtOH}$ (B), $\text{LiCl} \cdot 10\text{EtOH}$ (C) の OH 伸縮振動の Isotropic (I_{iso}) スペクトル、およびガラス相エタノール (A'), $\text{LiCl} \cdot 30\text{EtOH}$ (B'), $\text{LiCl} \cdot 10\text{EtOH}$ (C') の OH 伸縮振動の anisotropic (I_{aniso}) スペクトル。点線はガウシアンバンドへの分解を示す。

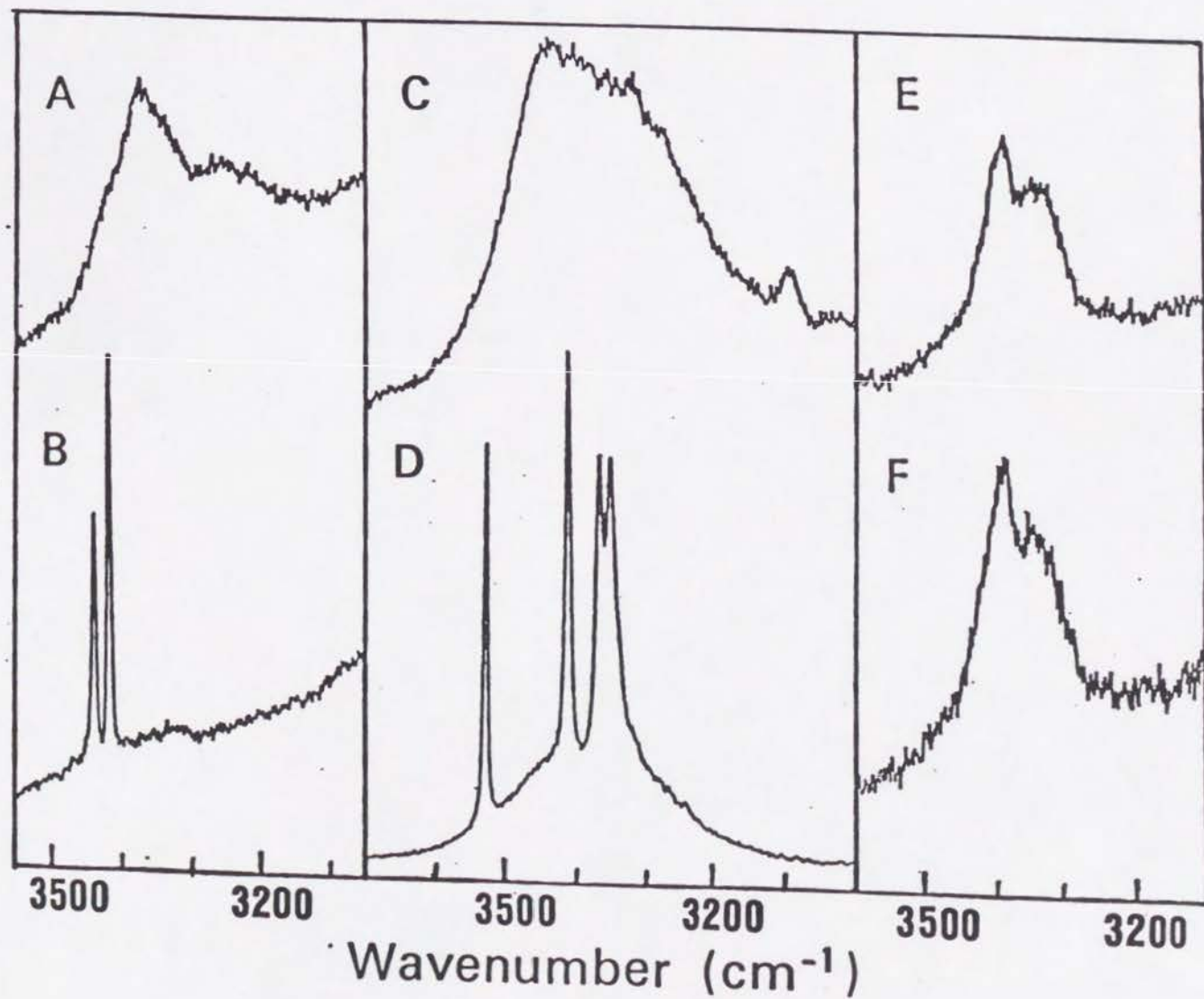


図 5. $\text{LiI} \cdot 10\text{EtOH}$ (A), $\text{LiI} \cdot 7\text{EtOH}$ (B), $\text{LiCl} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (C), $\text{LiCl}/\text{H}_2\text{O}$ 飽和溶液 (D), $\text{LiCl} \cdot 3\text{MeOH}$ (E) および LiCl/MeOH 飽和溶液 (F) の 77 K における OH 伸縮振動のラマンスペクトル。

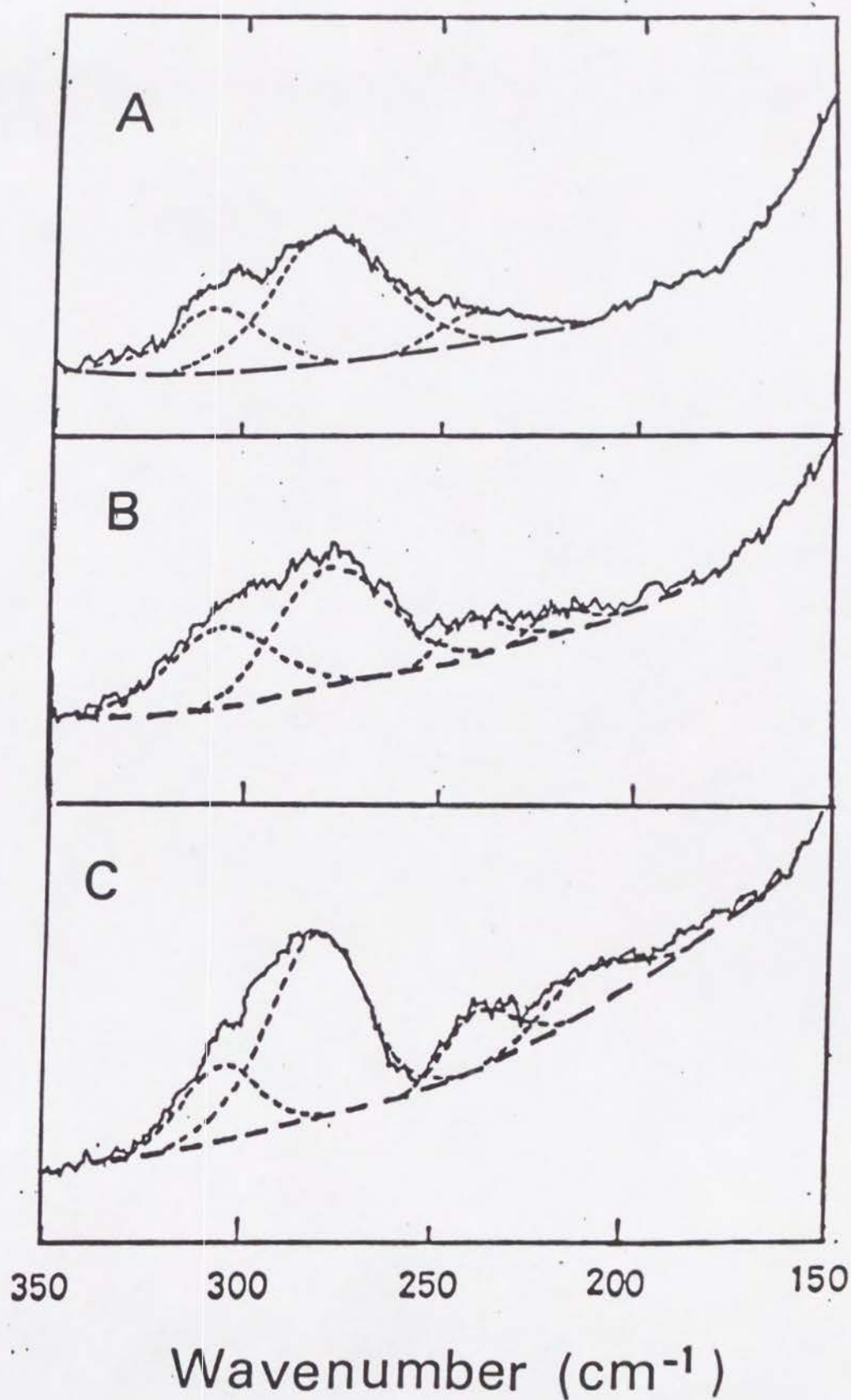


図 6. ガラス相エタノール (A), $\text{LiCl} \cdot 30\text{EtOH}$ (B), $\text{LiCl} \cdot 9\text{EtOH}$ (C) の 77 K における水素結合伸縮のラマンスペクトル。点線は分解されたガウシアンバンドを示す。

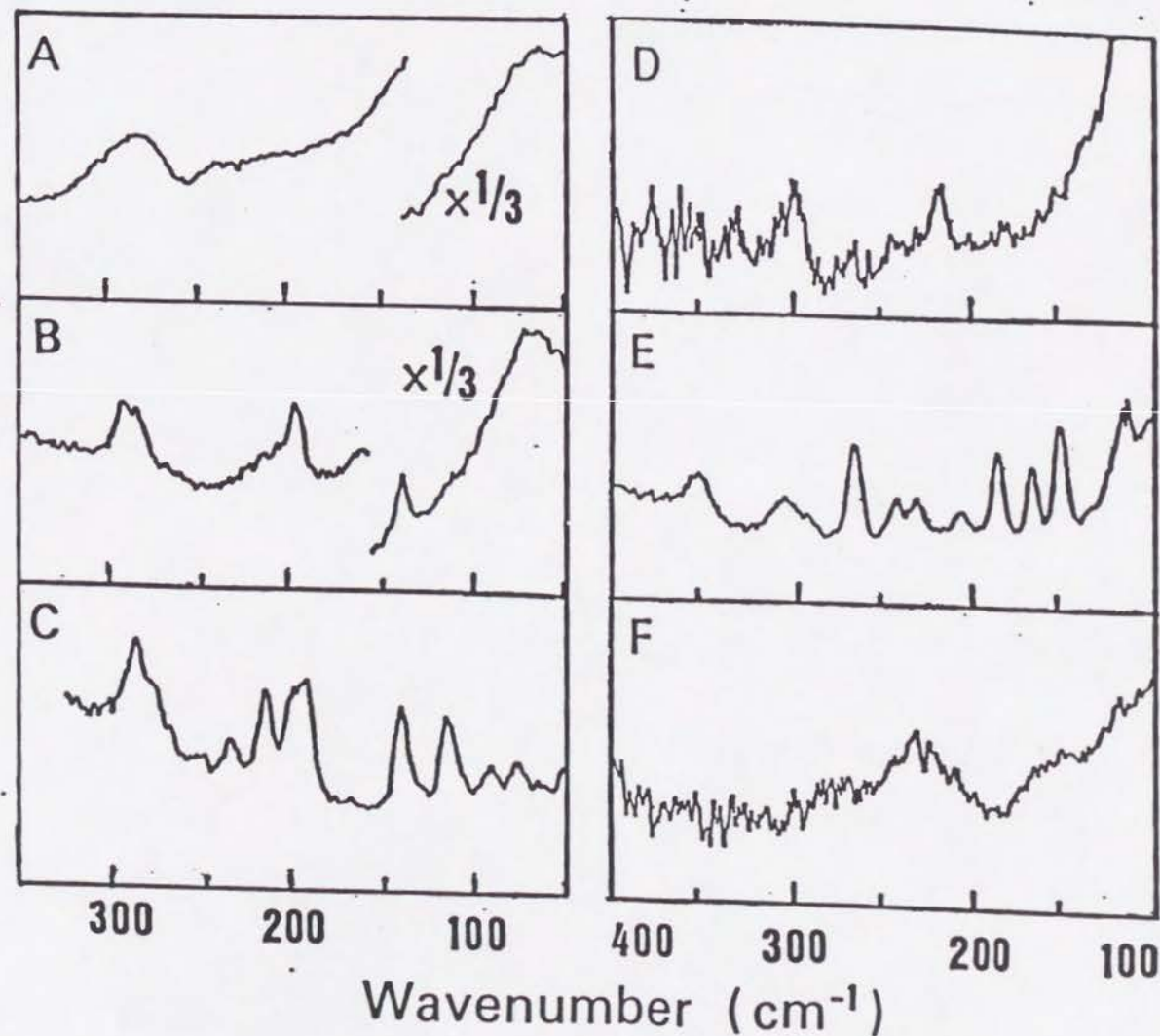


図 7. $\text{LiCl} \cdot 10\text{EtOH}$ (A) および $\text{LiCl} \cdot 5\text{EtOH}$ (B) の 77 K における分子間振動のラマンスペクトル、 $\text{LiCl} \cdot 5\text{EtOH}$ の 5 K における分子間振動のラマンスペクトル (C), ならびに $\text{LiCl} \cdot 7\text{EtOH}$ (D), $\text{LiCl} / \text{H}_2\text{O}$ 飽和溶液 (E), $\text{LiCl} / \text{MeOH}$ 飽和溶液 (F) の 77 K における分子間振動のラマンスペクトル。

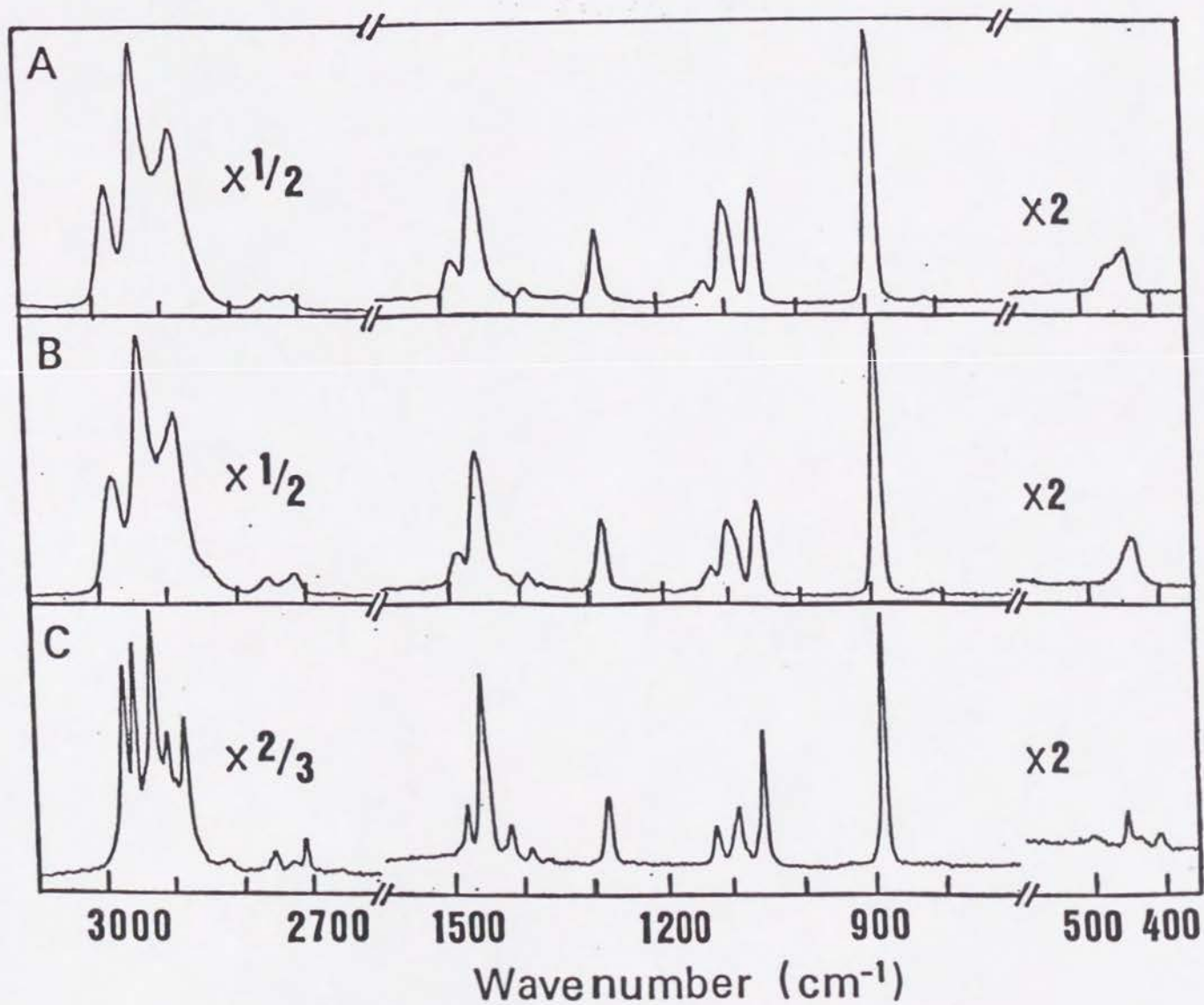


図 8. ガラス相エタノール (A), $\text{LiCl} \cdot 10\text{EtOH}$ (B) および $\text{LiCl} \cdot 5\text{EtOH}$ (C) 固体溶液の、77 K における分子内振動のラマンスペクトル。

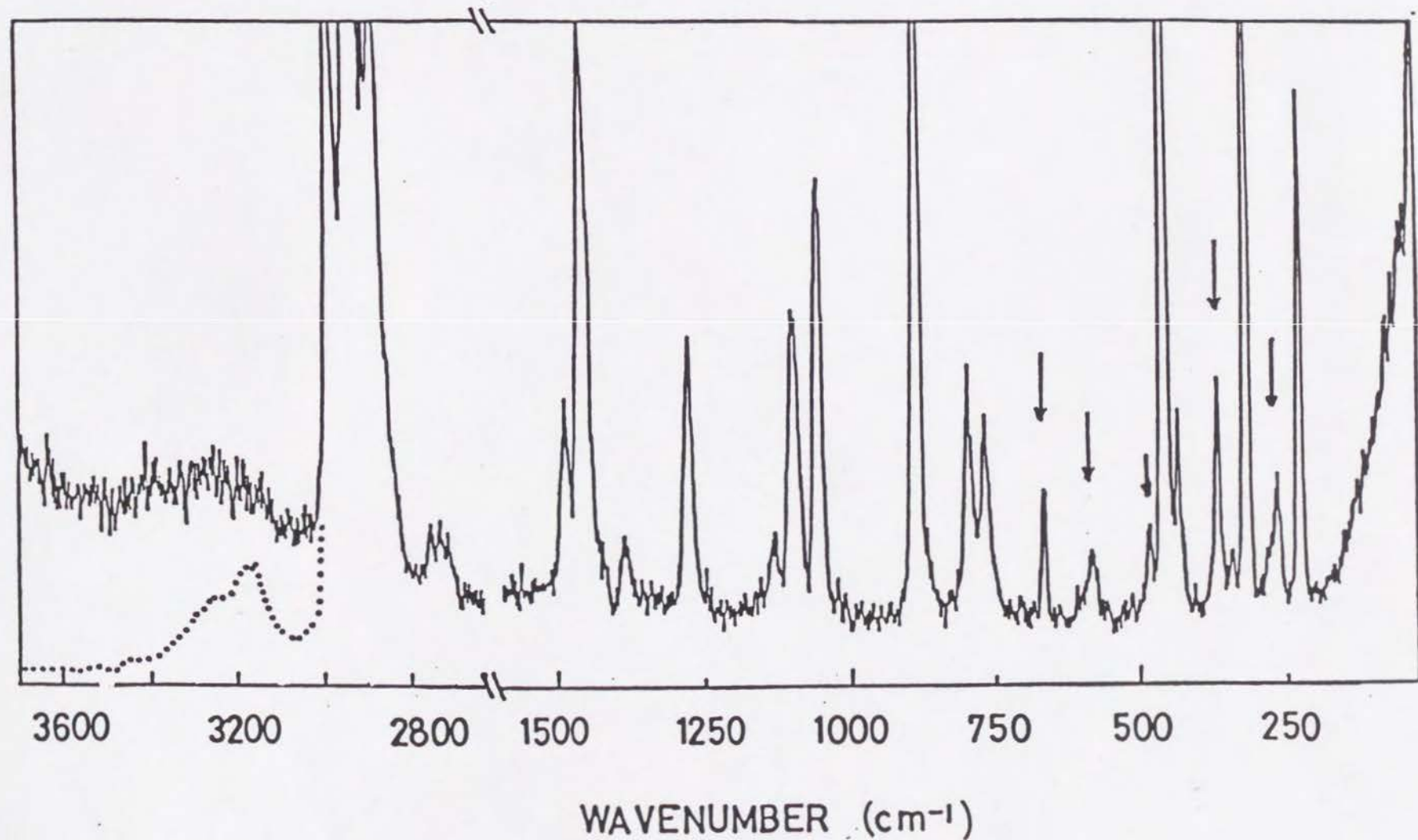


図 9. 77 K で γ 線照射された、10 mol% CCl_4 を含むガラス相エタノールの、5 K におけるラマンスペクトル。照射線量は 630 kGy であった。矢印で示されたピークは照射後新たに現れたものである。点線は照射前の OH 伸縮振動バンドの概形を、矢印は照射後新たに現れたバンドを示す。

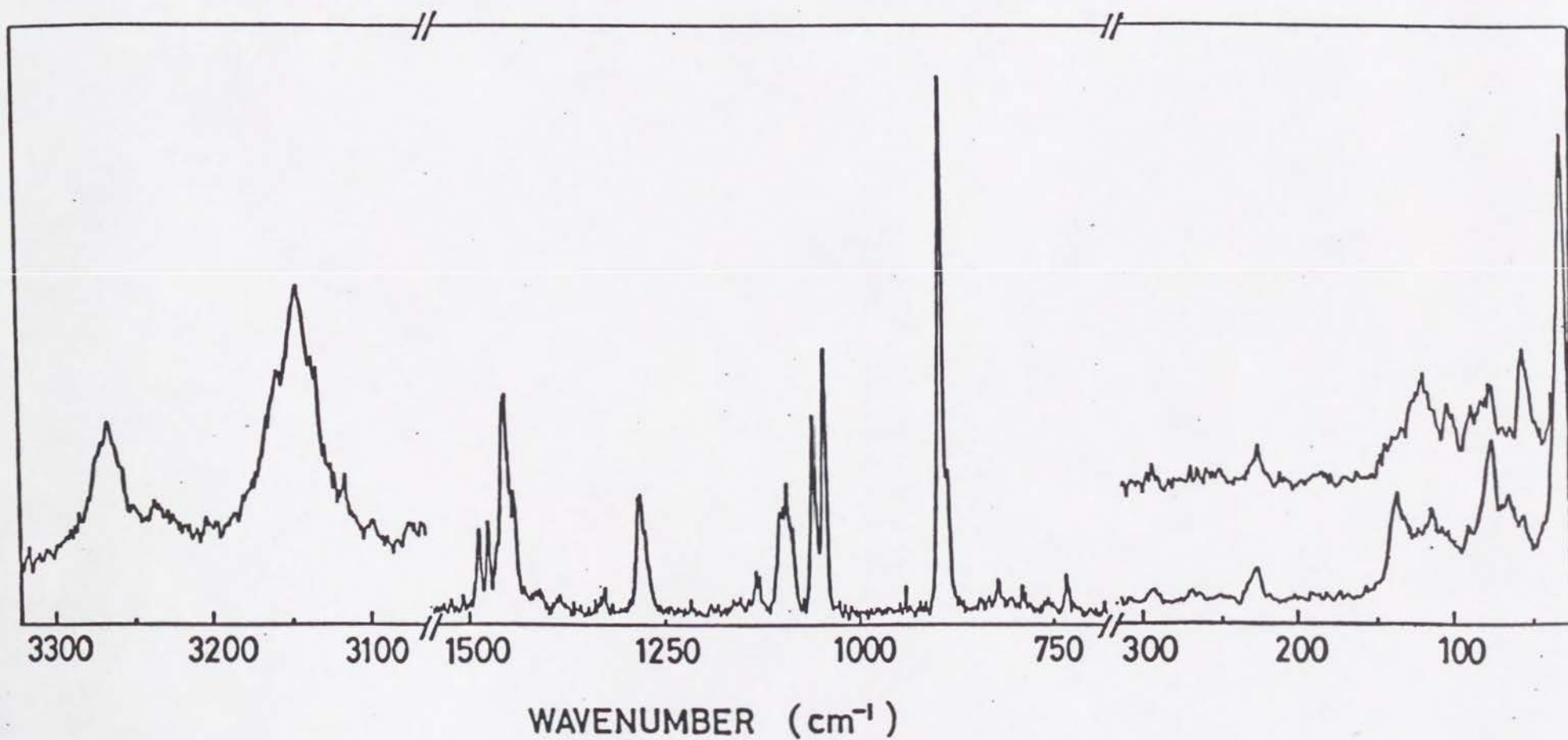


図 10. 77 K で γ 線照射された結晶相エタノールの、5 K におけるラマンスペクトル。照射線量は 703 kGy であった。低波数領域 (25 ~ 300 cm⁻¹) の上段に描かれたスペクトルはガンマ線照射前のものである。

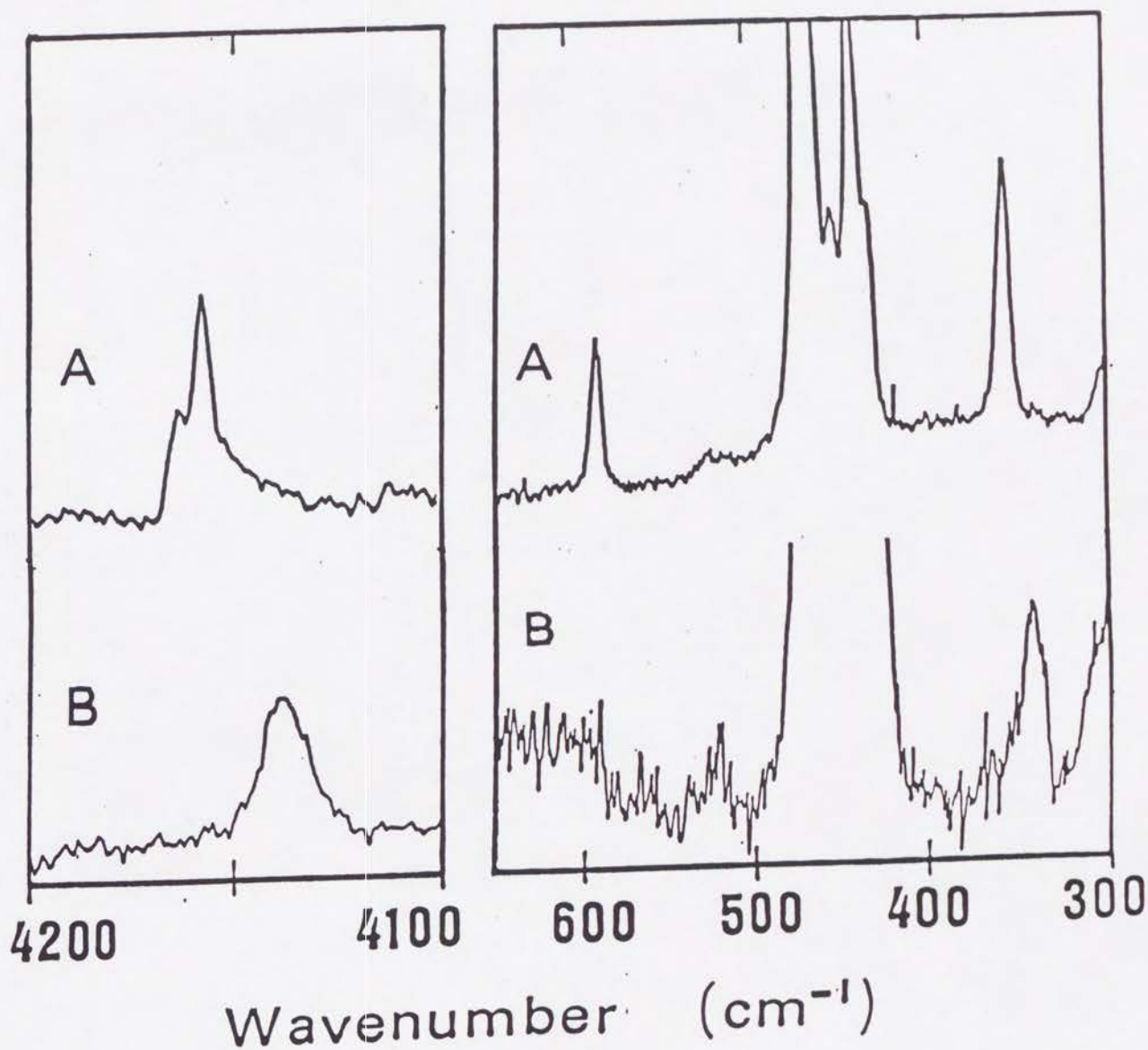


図 11. 77 K で γ 線照射された結晶相 (A) およびガラス相 (B) エタノール中に捕捉された水素分子 H_2 の、77 K におけるラマンスペクトル。照射線量は約 1 MGy であった。縦軸の強度は任意の単位で描かれている。

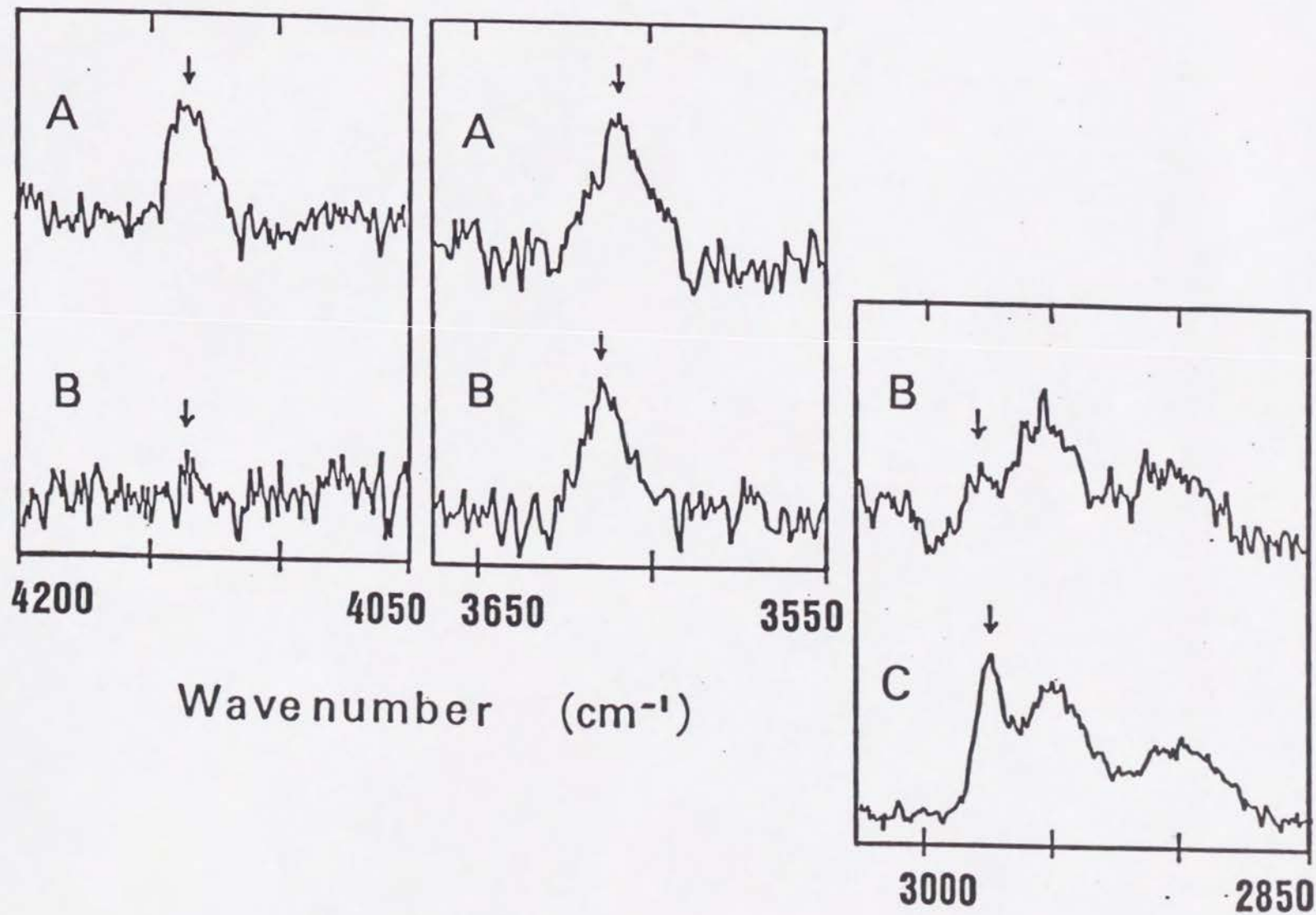


図 12. 77 K で γ 線照射されたニートなガラス相エタノール- d_1 (A)、エタノール- d_5 (B) およびエタノール- d_6 (C) 中に捕捉された水素分子の Q_1 バンドのラマンスペクトル (矢印で示されたもの)。縦軸の単位は任意。

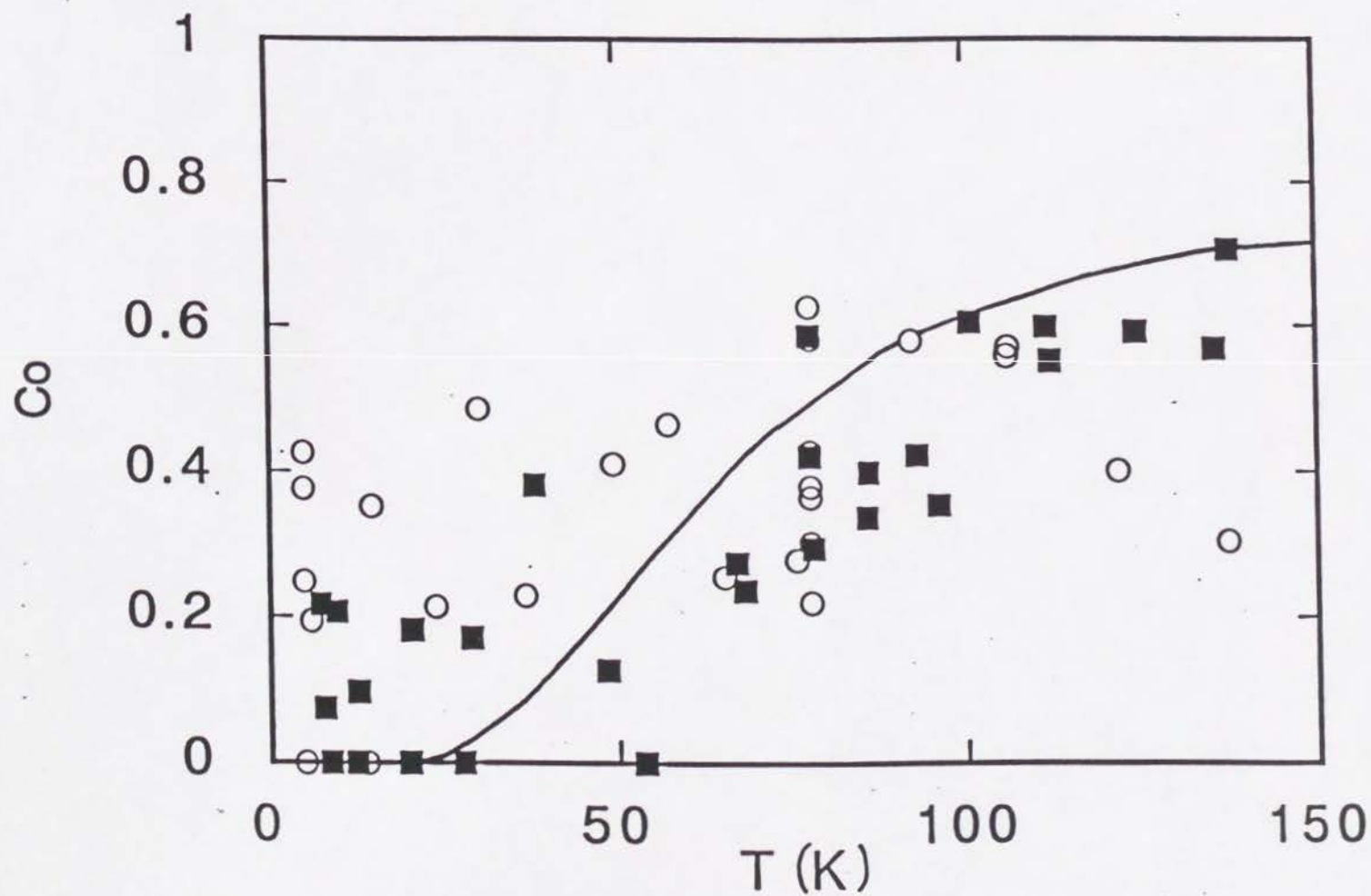


図 13. 77 K で γ 線照射された結晶相エタノール中に捕捉された水素分子のオルト水素濃度の温度依存性、脱気していない試料(O)および脱気した試料(■)。実線は熱平衡の濃度を表す。

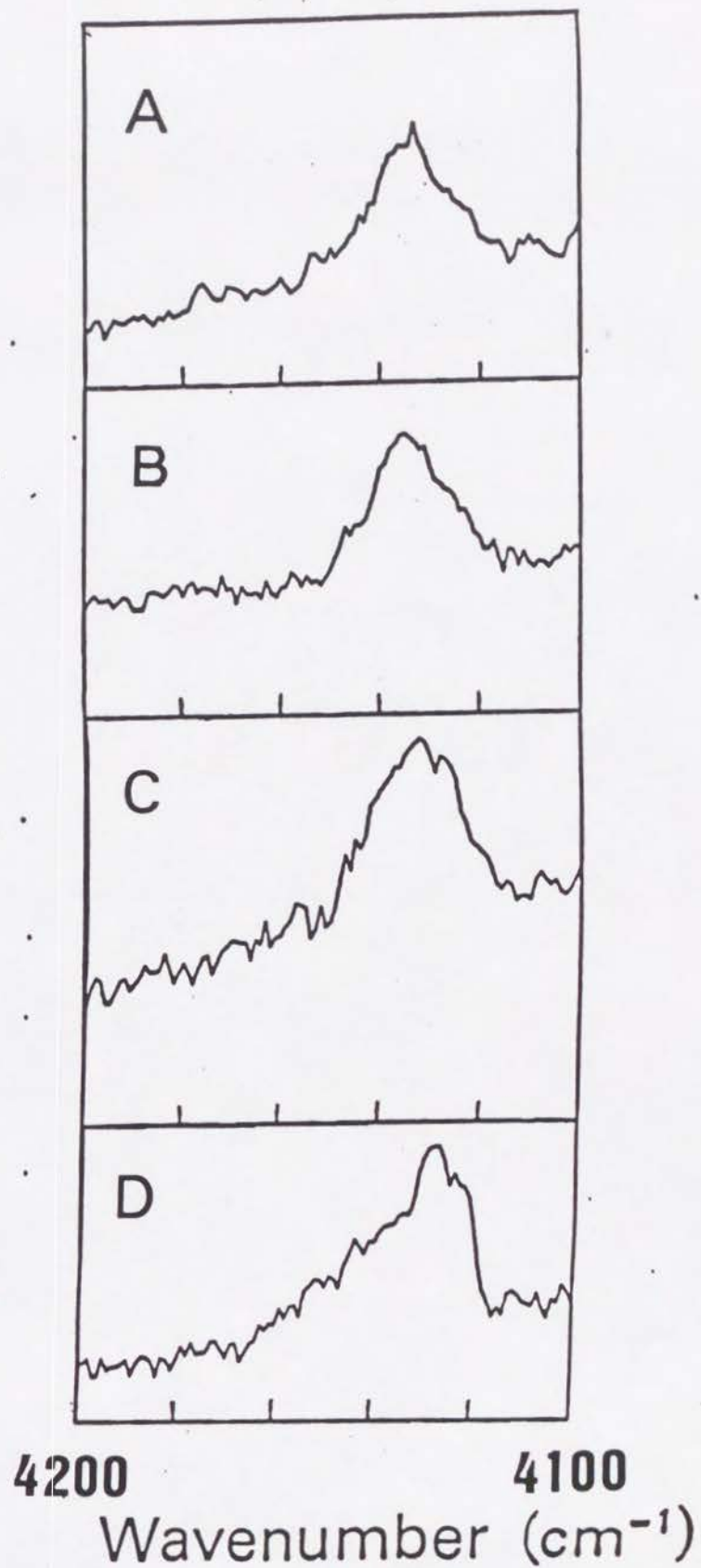


図 14. 77 K で γ 線照射されたエタノール / 水混合固体溶液中に捕捉された水素分子の Q_1 遷移の、77 K におけるラマンスペクトル。混合溶液中のエタノールのモル比は 1.0 (A), 0.7 (B), 0.5 (C) および 0.2 (D)、照射線量は約 1600 kGy。

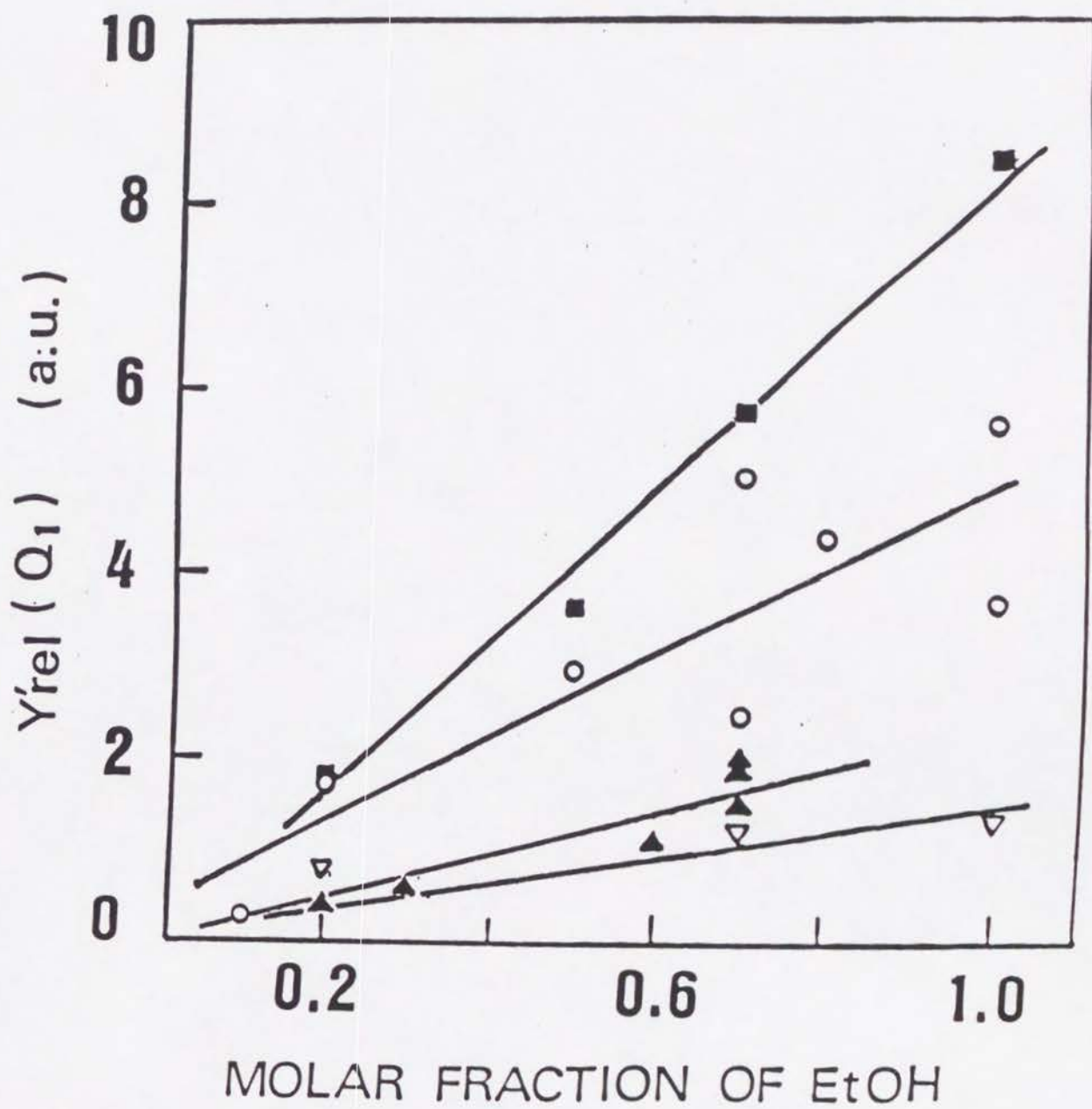


図 15. 77 K で γ 線照射されたエタノール/水混合固体溶液中に捕捉された水素分子の、 Q_1 バンドの強度から見積もった相対収量 Y'_{rel} のモル分率依存性。照射線量は 1200 kGy (■)、800 kGy (○)、400 kGy (▲) および 200 kGy (▽)。

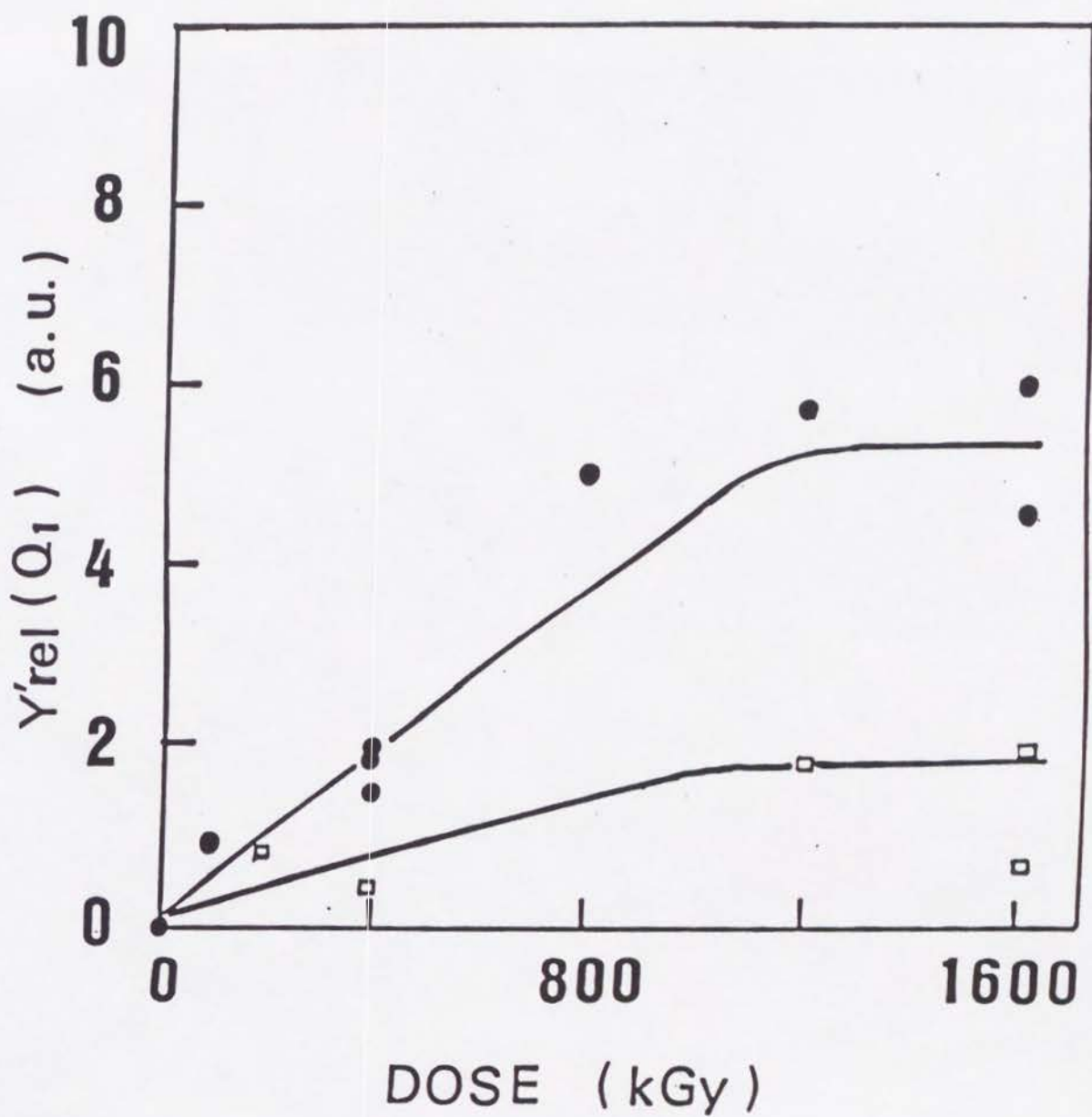


図 16. 77 K で γ 線照射されたエタノール/水混合固体溶液中に捕捉された水素分子の線量対収量曲線。エタノールのモル分率は 0.7 (●) および 0.2 (□)。

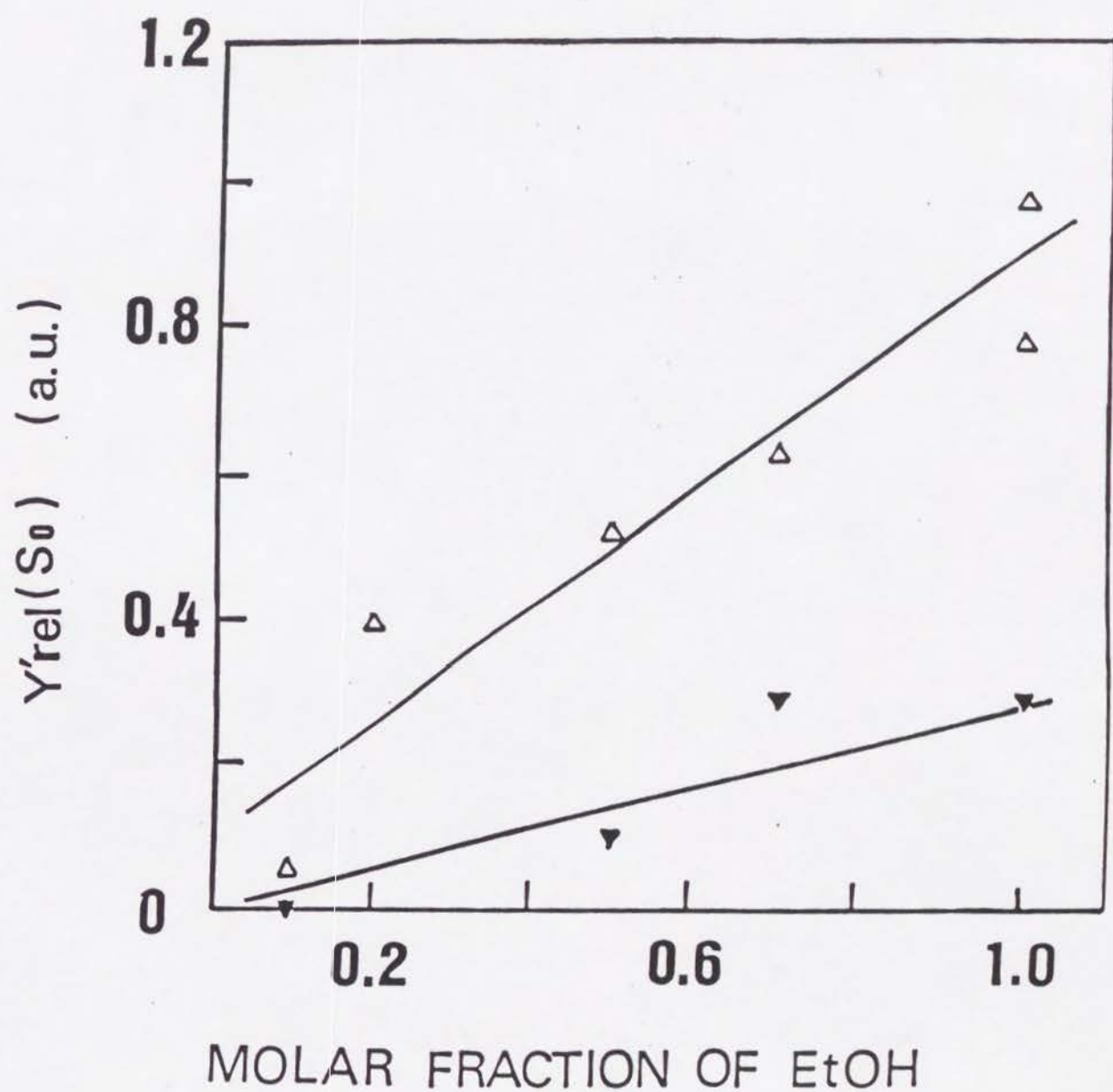


図 17. 77 K で γ 線照射されたエタノール / 水混合固体溶液中に捕捉された水素分子の $S_0(0)$ バンド (Δ) および $S_0(1)$ バンド (∇) の相対強度のモル分率依存性。

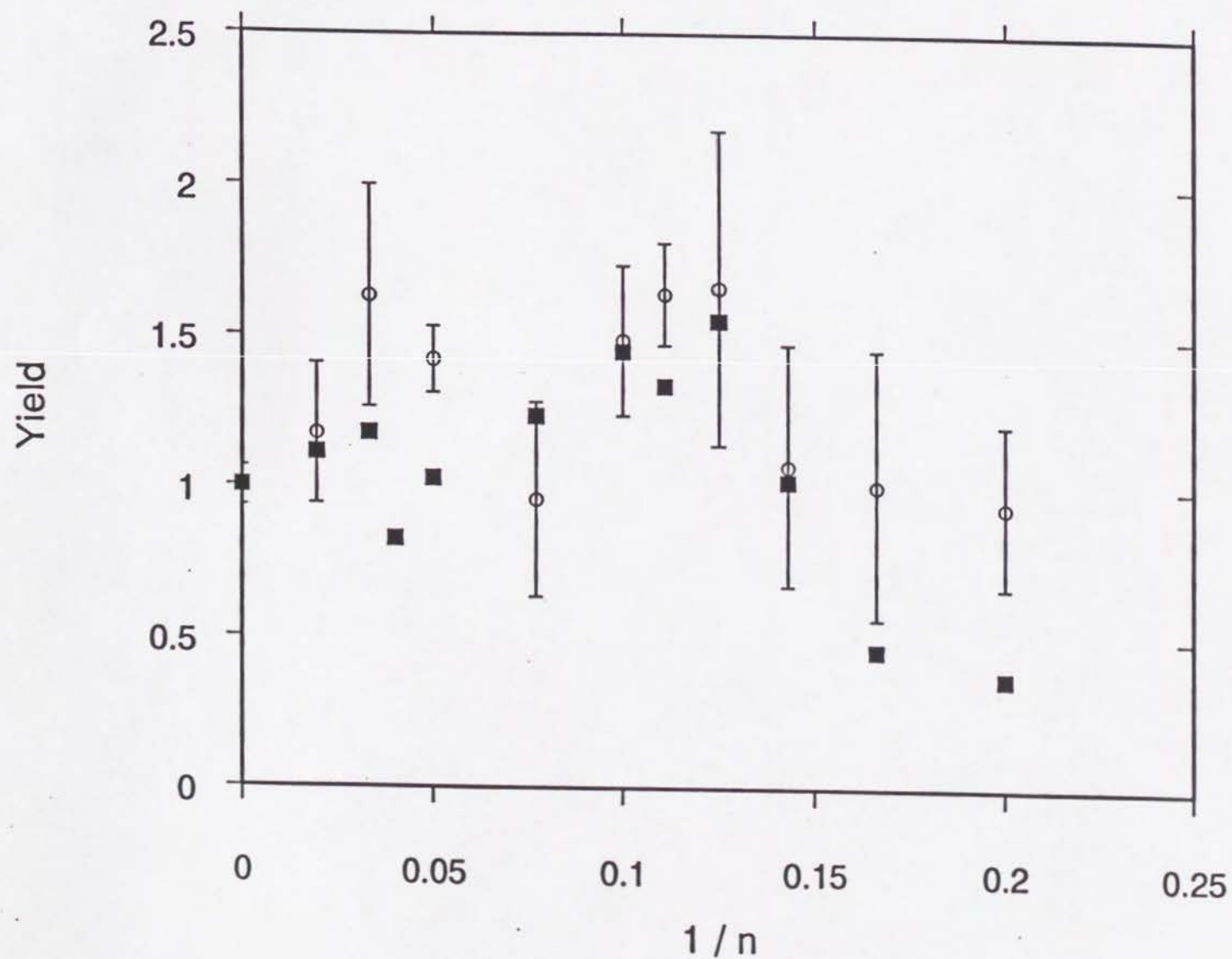


図 18. 77 K で γ 線照射された LiCl のエタノール固体溶液中の捕捉水素分子 (■) および溶媒和電子 (○) の、エタノールのモル当たりの相対収量。ニートなガラス相エタノールにおける収量を 1 として規格化してある。

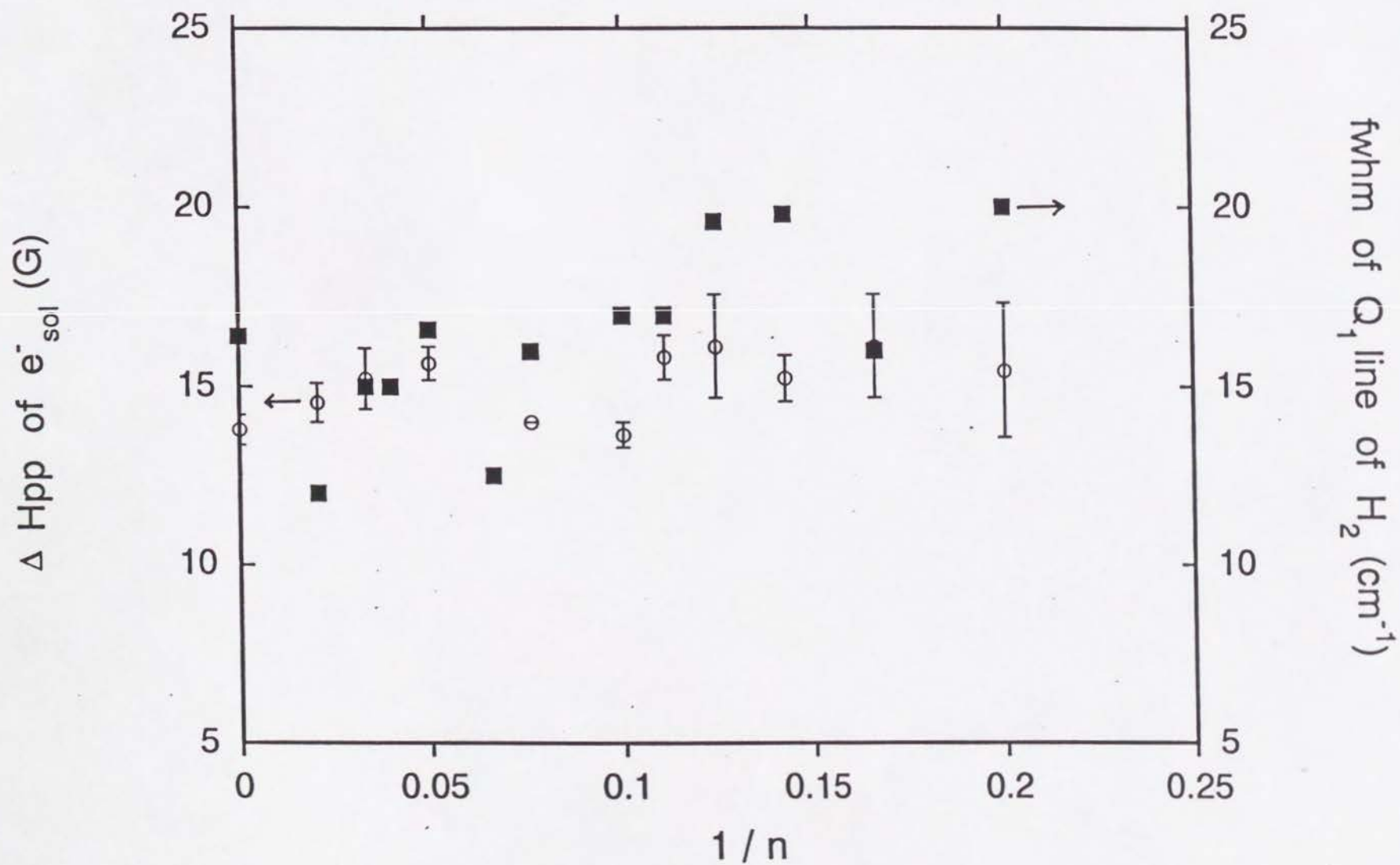


図 19. 77 K で γ 線照射された LiCl のエタノール固体溶液中の、捕捉水素分子の Q_1 バンドの幅 (fwhm ; ■) および溶媒和電子による ESR 信号 (一次微分形) の peak to peak 幅 (ΔH_{pp} ; ○)。